MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · F. A. PANETH - Mainz
F. SCHNEIDER - New York · R. STREBINGER - Wien
C. L. WILSON - Belfast · M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL - Wien

1955
ERSTES HEFT
MIT 52 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 18. FEBRUAR 1955

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1955

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die zu Jahresbänden von etwa 800 Seiten vereinigt werden. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und den jeweiligen Herstellungskosten.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Einganges der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:

Editors of „Microchimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler and Dr. F. Schneider)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:

Dr. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:

Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:

Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:

Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: U 26 5 60 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1955 — 1. Heft

Inhaltsverzeichnis

Seite

Sirotenko, A. A. Modification of Friedrich's Micro-Alkimide Apparatus 1

Glover, H. G. Improved Sensitivity of the Iodine Pentoxide Method for the Estimation of Carbon Monoxide 5

Wood, J. H. A New Organic Reagent for the Determination of Microgram Quantities of Beryllium by a Spectrophotometric Method 11

Corval, Madeleine, et **J. Lecomte.** Le spectre d'absorption infrarouge de l'acétate de méthyle perdeutéré 25

Wacek, A. v., und **F. Zeisler.** Die Bestimmung kleinster Mengen von Alkoholen in sehr verdünnten wäßrigen Lösungen 29

Flaschka, H., und **H. Abdine.** Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. XIII 37

Schöniger, W. Die mikroanalytische Bestimmung von Stickstoff mittels Magnesiumaufschlusses. II 44

Dupuis, R. Nouveau dispositif de micro-projection à l'aide d'un microscope 49

Flaschka, H. Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. XIV. 55

Lacourt, A., et P. Heyndryckx. Séparation chromatographique sur papier du cobalt, du cuivre et du zinc 61

Večeřa, M. Mikrobestimmung von Stickstoff, Schwefel, Chlor und Brom in organischen Stoffen 88

Feigl, F., und **L. Vokač.** Prüfung auf reduzierende organische Verbindungen mit o-Dinitrobenzol in der Tüpfelanalyse 101

Feigl, F., und **L. Hainberger.** Nachweis von Natriumhyposulfit und Natriumsulfoxylat-Formaldehyd in der Tüpfelanalyse 105

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · F. A. PANETH - Mainz
F. SCHNEIDER - New York · R. STREBINGER - Wien
C. L. WILSON - Belfast · M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL - Wien

1955

MIT 397 TEXTABBILDUNGEN
UND 4 FARBIGEN ABBILDUNGEN AUF EINER TAFEL

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1955

Inhaltsverzeichnis.

Erstes Heft.

(Abgeschlossen am 18. Februar 1955.)

Seite

Sirotenko, A. A. Modification of Friedrich's Micro-Alkimide Apparatus 1

Glover, H. G. Improved Sensitivity of the Iodine Pentoxide Method for the Estimation of Carbon Monoxyde 5

Wood, J. H. A New Organic Reagent for the Determination of Microgram Quantities of Beryllium by a Spectrophotometric Method 11

Corval, Madeleine, et **J. Lecomte.** Le spectre d'absorption infrarouge de l'acétate de méthyle perdeutéré 25

Wacek, A. v., und **F. Zeisler.** Die Bestimmung kleinster Mengen von Alkoholen in sehr verdünnten wäßrigen Lösungen 29

Flaschka, H., und **H. Abdine.** Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. XIII 37

Schöniger, W. Die mikroanalytische Bestimmung von Stickstoff mittels Magnesiumaufschlusses. II 44

Dupuis, R. Nouveau dispositif de micro-projection à l'aide d'un microscope 49

Flaschka, H. Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. XIV. 55

Lacourt, A., et **P. Heyndryckx.** Séparation chromatographique sur papier du cobalt, du cuivre et du zinc 61

Večeřa, M. Mikrobestimmung von Stickstoff, Schwefel, Chlor und Brom in organischen Stoffen 88

Feigl, F., und **L. Vokač.** Prüfung auf reduzierende organische Verbindungen mit o-Dinitrobenzol in der Tüpfelanalyse 101

Feigl, F., und **L. Hainberger** S. J. Nachweis von Natriumhyposulfit und Natriumsulfoxylat-Formaldehyd in der Tüpfelanalyse 105

Feigl, F., und **L. Hainberger** S. J. Notiz zum Nachweis von Formaldehyd nach Eegriwe 110

Feigl, F., und **L. Hainberger** S. J. Unterscheidung von Naphthol- und Naphthylaminsulfonsäuren durch Tüpfelreaktionen 112

Ladenbauer, Inge-Maria, O. Slama, und **F. Hecht.** Über die quantitative Extrahierbarkeit des Germaniumtetrabromids mit Äther 118

Schöniger, W. Eine mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogen in organischen Substanzen 123

Spitzy, H. Untersuchungen mit Radiojod zur Methodik der Blutjodbestimmung 130

Seite

Jurány, H. †. Zur Kenntnis des Mikro-Halogennachweises mit der Beilsteinprobe 134

Ladenbauer, Inge-Maria. Halbquantitative papierchromatographische Bestimmung des Germaniums mit Phenylfluoron 139

Jurány, H. †. Zur Anwendung der Kristallmorphologie und der Kristalloptik in der qualitativen Mikroanalyse 146

Sirotenko, A. A. Titrimetric Microdetermination of Sulfur in Compounds Containing Alkali or Alkaline Earth 153

Laporte, M. Ciné-Spectrographie par éclairs électroniques: son utilisation pour l'étude de la Cinétique de réactions chimiques brèves 155

Hahn, F. L. Nachweis der Keimwirkung bei der katalytischen Goldreaktion 170

Forsblad, Ingemar. Eine Mikromethode zur Bestimmung von organisch gebundenem Kohlenstoff in Seewasser 176

Malissa, H., und **E. Schöffmann.** Über die Verwendung von substituierten Dithiocarbamaten in der Mikroanalyse. III 187

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 203

Buchbesprechungen 212

Zweites und drittes Heft.

(Abgeschlossen am 14. Mai 1955.)

Bericht über das
V. Internationale Kolloquium für Spektroskopie
Gmunden, 30. August bis 3. September 1954.

Mayer, F. X. Das V. Internationale Kolloquium für Spektroskopie in Gmunden vom 30. August bis 3. September 1954 und seine wissenschaftlichen Ergebnisse 217

Ricard, R. Utilisation de l'arc électrique à courant continu pour l'analyse quantitative des silicates 226

Rost, F. Silikatanalyse im Wechselstrombogen 236

Landergren, St., and **W. Muld.** Spectrochemical Analyses of Igneous Rocks, Sediments, and Ores 245

Svejda, H. Ein Beitrag zur Lösungsspektralanalyse 251

Dikhoff, J. A. M., und **N. W. H. Addink.** Ergebnisse von Intensitätsbestimmungen mit der s. p. d.-Skala 257

Kaiser, H., und **F. Rosendahl.** Neuere systematische Beobachtungen über Abfunkvorgänge 265

Lang, K. Meßbare Lichtschwächung mit dem rotierenden Sektor in der photographischen Spektralphotometrie 278

Holdt, G. Fehlerverringerung bei der quantitativen Spektralanalyse im Bogen durch Gewichtserteilung am Logarithmus des Intensitätsverhältnisses 286

Eichoff, H.-J., und **E. Mainka.** Über die Genauigkeit spektrochemischer Additionsverfahren 298

Golling, E. Über das halbquantitative Analysenverfahren nach Harvey und seine Durchführung mit einem Spektrographen mittlerer Dispersion 305

Seite

Fink, A. Die Verwendung alkoholischer Lösungen bei der flammenphotometrischen Analyse 314

Straubel, H. Ein neuer Zerstäuber für das Flammenphotometer 329

Gorbach, G. Die Bedeutung der Mikrochemie für die Spektralanalyse .. 336

Beintema, J., und **J. Kroonen.** Eine allgemeine Methode zur spektrochemischen Analyse von nichtleitenden Stoffen 345

Pfeilsticker, K. Fortschritte in der spektrochemischen Analyse der Nichtmetalle mit dem stromstarken Niederspannungsfunken..... 358

Schöntag, A. Die spektrographischen Folgen der Variation des Entladungsgases beim Kohlebogen und Hochspannungsfunken..... 376

Morello, B. Über die Möglichkeit der Ausrichtung der Schwärzungskurve..... 390

Hansen, G. Prüfung der photometrischen Funktion von Spektralphotometern 410

Bückert, H. Über die Verwendung von Zahlenschreibern bei der Schwärzungsmessung von Spektrallinien..... 416

Plyler, E. K. Infrared Flame Spectra..... 421

Vodar, B., et **J. Romand.** Progrès récents dans l'étude de l'ultraviolet lointain 429

Monnot, G. A. Analyse spectrale des poudres non conductrices 446

Terenin, A. N. Spectroscopie infrarouge des molécules adsorbées sur verre poreux..... 467

Groenewege, M. P., und **H. A. van Vucht.** Analytische Anwendungen des nahen Infrarots unter Zuhilfenahme des Beckmanschen UV-Spektrophotometers 471

Schauenstein, E. Spektrographische Messung der Dissoziationskonstante bei hochpolymeren Stoffen 481

Bayzer, H., und **E. Schauenstein.** Über die quantitative Berücksichtigung der Tyndallabsorption im UV-Absorptionsspektrum von Proteinen.. 490

Derkosch, J., und **F. X. Mayer.** Über den Nachweis und die Bestimmung des Schädlingsbekämpfungsmittels E 605 in der gerichtlichen Chemie 495

Tuomikoski, P. Das Dipolmoment des Pyrrolmoleküls in der Wasserstoffbrücke..... 505

Bak, B., Lise Hansen, and **J. Rastrup-Andersen.** Microwave Spectra of Deuterated Pyridines and the Structure of Pyridine..... 512

Robert, L., et **J. Favre.** Spectres infra-rouges des gels savons métalliques dans les liquides organiques..... 517

Jaschek, W. Prüfung von Beugungsgittern nach dem Phasenkontrastverfahren 525

Junkes, J., S. J., und **E. W. Salpeter** S. J. Ein Schnellregistrierphotometer zur Auswertung von Spektralaufnahmen 534

Rientsma, L. M., und **J. B. Westerdijk.** Ein einfaches optisches „Memory System" für Einzelstrahl-Spektrophotometer..... 542

Milazzo, G. Über eine Wasserstoffentladungsröhre mittelgroßer Leistung 547

Cannon, C. G. The Interactions and Structure of the —CONH— group in Amides and Polyamides..... 555

Seite

Schurz, J. Die UV-Absorption der stabilisierten Xanthogenatgruppe .. 589

Hasler, M. F., E. Davidson, H. Orr, and **Wm. H. Barry.** The New Universal Emission Quantometer and Its Application 596

Winkler, G. Die quantometrische Analyse von Leichtmetallen..... 610

Menzies, A. C., and **J. Skinner.** Recent Advances in Direct Reading Spectroscopic Analysis 614

Schorygin, P., L. Kuzina und **L. Ositjanskaja.** Untersuchungen über die Intensität der Ramanlinien..... 630

Hannick, A., A. Hans et **M. Lacomble.** Résultats pratiques de contrôle de fabrication obtenus à l'aide de l'appareillage d'analyse directe de Radio-Synthèse 637

Breckpot, R., et **Z. Hainski.** Détermination spectrale du phosphore et du carbone dans les aciers par la méthode de profilage..... 646

Marti, W. Messung des Intensitätsverlaufes der Bezugslinien für die Analyse von Legierungen mit Eisen-, Nickel- oder Kobaltbasis..... 657

van Calker, J. Stroboskopische Untersuchungen über den zeitlichen Aufbau, die optische Absorption und das Nachleuchten gesteuerter Funkenentladungen 662

Regler, F. Fluoreszenzspektroskopie mit Röntgenstrahlen..... 671

Herglotz, H. Neue Wege und Ergebnisse der Röntgenspektroskopie ... 684

Lüscher, E. Anwendung des Röntgenstrahlen-Quantometers in der Analyse 696

Addink, N. W. H. Leitprobenfreie Verfahren 703

Hansen, G. Vergleich der Leistung von Auge, photographischer Schicht und elektrischen Strahlungsempfängern bei spektralphotometrischen Arbeiten 709

Milazzo, G. Kritische Gegenüberstellung photographischer und photoelektrischer Apparate und Methoden der Absorptionsspektroskopie 714

Kienitz, H. IR- und Ramanspektroskopie als analytische Hilfsmittel 728

Spitzy, K. H. Neuere spektroskopische Geräte..... 734

Svejda, H. Aus J. M. Eders wissenschaftlichem Vermächtnis 740

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften..... 744

Buchbesprechungen..... 754

Viertes Heft.

(Abgeschlossen am 28. Mai 1955.)

Castle, R. N. Optical Crystallographic Properties of Organic Compounds. V. 761

Wilson, C. L. The Training and Education of Microchemists. I. 765

Ingram, G. The Training and Education of Microchemists. II. 773

Rothwell, R. The Training and Education of Microchemists. III. 781

Kirsten, W. and **Sara Ehrlich-Rogozinsky.** On the Determination of Alkoxy Groups 786

Lucena-Conde, F. and **L. Prat.** A New Test for Uranyl Ions Based on Its Redox Properties 799

Seite

Pinter, T. und **Hedi Dresner.** Über die quantitative Bestimmung von Quecksilber(II)ionen durch katalytische Zersetzung von Ferrocyanid 803

Feigl, F. und **L. Hainberger** S. J. Nachweis von o-Diphenolmethylenäther 806

Wehber, P. Chelatometrie. I. Maßanalytische Mikrobestimmung der Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) mit visueller Redoxindikation 812

Rush, R. M. and **L. B. Rogers.** The Effect of the Substrate on Two Catalytic Spot Tests for Copper 821

Lacourt, A. La photométrie directe sur papier du vanadium chromatographié 824

Burriel-Martí, F. et **S. Jiménez-Gómez.** Sur le dosage colorimétrique du soufre libre 839

Franzen, Fr. und **H. Pauli.** Beiträge zur Methylimidbestimmung. V. Mitteilung 845

Dupuis, Thérèse. Sur une nouvelle méthode de dosage gravimétrique du tungstène 851

Pietsch, R. Ein Beitrag zur Filtration schwer filtrierbarer Niederschläge 859

Gagliardi, E. und **W. Haas.** Metallfällungen mit monosubstituierten Dithiocarbaminaten 864

Gorbach, G. Über ein Kapillarphotometer 879

Gorbach, G., O. G. Koch und **G. Dedic.** Die mikrophotometrische Bestimmung von Phenol 882

Zimmermann, W. Das Auswechseln der Substanzschiffchen bei der direkten Bestimmung des Sauerstoffes und anderen Mikroverbrennungsmethoden mittels Magnets 888

Tomić, E. und **F. Hecht.** Fluorometrische Mikrobestimmung von Uran mit Morin 896

Ladenbauer, Inge-Maria und **O. Slama.** Photometrische Bestimmung des Germaniums nach papierchromatographischer Abtrennung 903

Wehber, P. Amalgame als Hilfsmittel indirekter Mikrobestimmungen mit Äthylendiamintetraessigsäure (Kurze Mitt.) 911

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 912

Fünftes und sechstes Heft.

(Abgeschlossen am 19. November 1955.)

Sirotenko, A. A. Micro-Gasometric Determination of Water in Hydrated Salts 917

Llacer, A. J. Rhodizonate as Reagent for Barium, Strontium, and Calcium 921

Wehber, P. Chelatometrie. II. Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) und das Kupfer(II)/Kupfer(I)-Redoxsystem 927

Inglis, A. S. The Microdetermination of Chlorine, Bromine, and Iodine in Organic Compounds 934

Hintermaier, A., und **R. Grützner.** Mitteilungen über die direkte Sauerstoffbestimmung 944

Löffler, W. und **E. Nausch.** Mikrogasanalyse für Serienuntersuchungen 950

Pietsch, R. Metallfällungen mit Aminophenylarsinsäuren 954

Seite

Wiesenberger, E. Ein Hochvakuum-Mikroexsikkator und ein Heizblock zur Trocknung hygroskopischer Substanzen 962

Feigl, F., and **Cl. Costa Neto.** Detection of Oxamide, Guanidine, and Guanidine Derivatives in Spot Test Analysis 969

Sen, B., and **Ph. W. West.** A New Spot Test for Silver 979

Paschke, E. Zur Kenntnis der Glukosebestimmung nach Hagedorn und Jensen 983

West, Ph. W., and **McG. A. Duff.** Extraction of Mercury(I) and (II) and Subsequent Spot Test Detection with Dithizone 987

Feigl, F., and **A. Caldas.** Catalytic Detection of Cyanide Through the Benzoin Condensation 992

Feigl, F., and **C. Stark.** Einige Verbesserungen von Nachweisen in der organischen Tüpfelanalyse 996

Feigl, F., and **V. Gentil.** Spot Test Detection of Inositol 1004

Reckendorfer, P. Über eine Mikro-Apparatur zum Nachweis von Fluorwasserstoffsäure 1008

Clark, S. J., and **B. Dando.** Determination of Nitrogen by the Method of Kirsten 1012

Pöhm, M. Zur Analytik von Lumi-Mutterkornalkaloiden 1016

Pietsch, R. Metallfällungen mit Nitrophenylarsinsäuren 1019

Gasparič, J., J. Petránek und **M. Večeřa.** Papierchromatographische Trennung und Identifizierung von Benzidin und seinen Isomeren. XII. 1026

Schwarz-Bergkampf, E., und **R. Reichert.** Ein neues Mikrocoulometer 1031

Gorbach, G., H. Demmel und **S. Gräsböll.** Beiträge zur qualitativen „Test Tube"-Papierchromatographie 1037

Tanaka, M. Une nouvelle méthode de dosage colorimétrique de l'oxygène dissous dans l'eau 1048

Malissa, H., und **E. Schöffmann.** Über die Verwendung disubstituierter Dithiocarbamate in der Mikroanalyse. IV. 1057

Guagnini, O. A., E. E. Vonesch, A. M. Fassi y **S. V. Guagnini.** Investigación toxicológica de microcantidades de barbitúricos 1061

Grunbaum, B. W., B. V. Siegel, A. R. Schulz, and **P. L. Kirk.** Determination of Oxygen Uptake by Tissue Grown in an All Glass Differential Microrespirometer 1069

Ladenbauer, Inge-Maria, J. Korkisch, und **F. Hecht.** Fluorometrische Mikrobestimmung von Gallium mit Solochromfarbstoffen 1076

Kirsten, W. J. Ultramicrocolorimetric Argentimetry (Preliminary Report) 1086

Jureček, M. Mikro-Nachweis des Kohlenstoffes in organischen und anorganischen Verbindungen mittels Magnesiumaufschlusses (Vorläufige Mitt.) 1088

Svejda, H. In memoriam Franz Xaver Mayer 1090

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 1093

Buchbesprechungen 1100

Autorenverzeichnis.

Abdine, H. siehe *Flaschka, H.* S. 37.

Addink, N. W. H. Leitprobenfreie Verfahren. S. 703.

Addink, N. W. H. siehe *Dikhoff, J. A. M.* S. 257.

Bak, B., Hansen, Lise and *Rastrup-Andersen J.* Microwave Spectra of Deuterated Pyridines and the Structure of Pyridine. S. 512.

Barry, Wm. H. siehe *Hasler, M. F.* S. 596.

Bayzer, H. und *Schauenstein, E.* Über die quantitative Berücksichtigung der Tyndallabsorption im UV-Absorptionsspektrum von Proteinen. S. 490.

Beintema, J. und *Kroonen, J.* Eine allgemeine Methode zur spektrochemischen Analyse von nichtleitenden Stoffen. S. 345.

Breckpot, R. et *Hainski, Z.* Détermination spectrale du phosphore et du carbone dans les aciers par la méthode de profilage. S. 646.

Bückert, H. Über die Verwendung von Zahlenschreibern bei der Schwärzungsmessung von Spektrallinien. S. 416.

Burriel-Martí, F. et *Jiménez-Gómez, S.* Sur le dosage colorimétrique du soufre libre. S. 839.

Caldas, A. siehe *Feigl, F.* S. 992.

van Calker, J. Stroboskopische Untersuchungen über den zeitlichen Aufbau, die optische Absorption und das Nachleuchten gesteuerter Funkenentladungen. S. 662.

Cannon, C. G. The Interactions and Structure of the —CONH-group in Amides and Polyamides. S. 555.

Castle, R. N. Optical Crystallographic Properties of Organic Compounds. V. S. 761.

Clark, S. J. and *Dando, B.* Determination of Nitrogen by the Method of Kirsten. S. 1012.

Corval, Madeleine et *Lecomte, J.* Le spectre d'absorption infrarouge de l'acétate de méthyle perdeutéré. S. 25.

Costa Neto, Cl. siehe *Feigl, F.* S. 969.

Dando, B. siehe *Clark, S. J.* S. 1012.

Davidson, E. siehe *Hasler, M. F.* S. 596.

Dedic, G. siehe *Gorbach, G.* S. 882.

Demmel, H. siehe *Gorbach G.* S. 1037.

Derkosch, J. und *Mayer, F. X.* Über den Nachweis und die Bestimmung des Schädlingsbekämpfungsmittels E 605 in der gerichtlichen Chemie. S. 495.

Dikhoff, J. A. M. und *Addink, N. W. H.* Ergebnisse von Intensitätsbestimmungen mit der s. p. d.-Skala. S. 257.

Dresner, Hedi, siehe *Pinter, T.* S. 803.

Duff, McG. A. siehe *West, Ph. W.* S. 987.

Dupuis, R. Nouveau dispositif de micro-projection à l'aide d'un microscope. S. 49.

Dupuis, Thérèse. Sur une nouvelle méthode de dosage gravimétrique du tungstène. S. 851.

Eichhoff, H. J. und *Mainka, E.* Über die Genauigkeit spektrochemischer Additionsverfahren. S. 298.

Ehrlich-Rogozinsky, Sara siehe *Kirsten, W.* S. 786.

Fassi, M. siehe *Guagnini, O. A.* S. 1061.

Favre, J. siehe *Robert, L.* S. 517.

Feigl, F. and *Caldas, A.* Catalytic Detection of Cyanide Through the Benzoin Condensation. S. 992.

Feigl, F. and *Costa Neto Cl.* Detection of Oxamide, Guanidine, and Guanidine Derivatives in Spot Test Analysis. S. 969.

Feigl, F. and *Gentil, V.* Spot Test Detection of Inositol. S. 1004.

Feigl, F. und *Hainberger, L., S. J.* Nachweis von Natriumhyposulfit und Natriumsulfoxylat-Formaldehyd in der Tüpfelanalyse. S. 105.

Feigl, F. und *Hainberger, L., S. J.* Nachweis von o-Diphenolmethylenäther. S. 806.

Feigl, F. und *Hainberger, L., S. J.* Notiz zum Nachweis von Formaldehyd nach Eegriwe. S. 110.

Feigl, F. und *Hainberger, L., S. J.* Unterscheidung von Naphthol- und Naphthylaminsulfonsäure durch Tüpfelreaktionen. S. 112.

Feigl, F. und *Stark, C.* Einige Verbesserungen von Nachweisen in der organischen Tüpfelanalyse. S. 996.

Feigl, F. und *Vokač, L.* Prüfung auf reduzierende organische Verbindungen mit o-Dinitrobenzol in der Tüpfelanalyse. S. 101.

Fink, A. Die Verwendung alkoholischer Lösungen bei der flammenphotometrischen Analyse. S. 314.

Flaschka, H. Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. XIV. S. 55.

Flaschka, H. und *Abdine, H.* Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. XIII. S. 37.

Forsblad, Ingemar. Eine Mikromethode zur Bestimmung von organisch gebundenem Kohlenstoff in Seewasser. S. 176.

Franzen, Fr. und *Pauli, H.* Beiträge zur Methylimidbestimmung. V. Mitt. S. 845.

Gagliardi, E. und *Haas, W.* Metallfällungen mit monosubstituierten Dithiocarbaminaten. S. 864.

Gasparič, J., Petránek, J. und *Večeřa, M.* Papierchromatographische Trennung und Identifizierung von Benzidin und seinen Isomeren. XII. S. 1026.

Gentil, V. siehe *Feigl, F.* S. 1004.

Glover, H. G. Improved Sensitivity of the Iodine Pentoxide Method for the Estimation of Carbon Monoxide. S. 5.

Golling, E. Über das halbquantitative Analysenverfahren nach Harvey und seine Durchführung mit einem Spektrographen mittlerer Dispersion. S. 305.

Gorbach, G. Die Bedeutung der Mikrochemie für die Spektralanalyse. S. 336.

Gorbach, G. Über ein Kapillarphotometer. S. 879.

Gorbach, G., Demmel, H. und *Gräsböll, S.* Beiträge zur qualitativen „Test Tube"-Papierchromatographie. S. 1037.

Gorbach, G., Koch, O. G. und *Dedic, G.* Die mikrophotometrische Bestimmung von Phenol. S. 882.

Gräsböll, S. siehe *Gorbach, G.* S. 1037.

Groenewege, M. P. und *van Vucht, H. A.* Analytische Anwendung des nahen Infrarots unter Zuhilfenahme des Beckmanschen UV-Spektrophotometers. S. 471.

Grunbaum, B. W., Siegel, B. V., Schulz, A. R., and *Kirk, P. L.* Determination of Oxygen Uptake by Tissue Grown in an All Glass Differential Microrespirometer. S. 1069.

Grützner, R. siehe *Hintermaier, A.* S. 944.

Guagnini, O. A., Vonesch, E. E., Fassi, A. M. y *Guagnini, S. V.* Investigación toxicológica de microcantitades de barbitúricos. S. 1061.

Guagnini, S. V. siehe *Guagnini, O. A.* S. 1061.

Haas, W. siehe *Gagliardi, E.* S. 864.
Hahn, F. L. Nachweis der Keimwirkung bei der katalytischen Goldreaktion. S. 170.
Hainberger, L., S. J. siehe *Feigl, F.* S. 105, 110, 112, 806.
Hainski, Z. siehe *Breckpot, R.* S. 646.
Hannick, A., Hans, A. et *Lacomble, M.* Résultats pratiques de contrôle de fabrication obtenus à l'aide de l'appareillage d'analyse directe de Radio-Synthèse. S. 637.
Hans, A. siehe *Hannick, A.* S. 637.
Hansen, G. Prüfung der photometrischen Funktion von Spektralphotometern. S. 410.
Hansen, G. Vergleich der Leistung von Auge, photographischer Schicht und elektrischen Strahlungsempfängern bei spektralphotometrischen Arbeiten. S. 709.
Hansen, Lise, siehe *Bak, B.* S. 512.
Hasler, M. F., Davidson, E., Orr, H. and *Barry, Wm. H.* The New Universal Emission Quantometer and Its Application. S. 596.
Hecht, F. siehe *Ladenbauer, I. M.* S. 118, 1076.
Hecht, F. siehe *Tomić, E. S.* 896.
Herglotz, H. Neue Wege und Ergebnisse der Röntgenspektroskopie. S. 684.
Heyndryckx, P. siehe *Lacourt, A.* S. 61.
Hintermaier, A. und *Grützner, R.* Mitteilungen über die direkte Sauerstoffbestimmung. S. 944.
Holdt, G. Fehlerverringerung bei der quantitativen Spektralanalyse im Bogen durch Gewichtserteilung am Logarithmus des Intensitätsverhältnisses. S. 286.
Inglis, A. S. The Microdetermination of Chlorine, Bromine and Iodine in Organic Compounds. S. 934.
Ingram, G. The Education and Training of Microchemists. II. S. 773.
Jaschek, W. Prüfung von Beugungsgittern nach dem Phasenkontrastverfahren. S. 525.
Jiménez-Gómez, S. siehe *Burriel-Martí, F.* S. 839.
Junkes, J., S. J. und *Salpeter, E. W., S. J.* Ein Schnellregistrierphotometer zur Auswertung von Spektralaufnahmen. S. 534.
Jurány, H. Zur Anwendung der Kristallmorphologie und der Kristalloptik in der qualitativen Mikroanalyse. S. 146.
Jurány, H. Zur Kenntnis des Mikro-Halogennachweises mit der Beilsteinprobe. S. 134.
Jureček, M. Mikronachweis des Kohlenstoffes in organischen und anorganischen Verbindungen mittels Magnesiumaufschlusses. S. 1088.
Kaiser, H. und *Rosendahl, F.* Neuere systematische Beobachtungen über Abfunkvorgänge. S. 265.
Kienitz, H. IR- und Ramanspektroskopie als analytische Hilfsmittel. S. 728.
Kirk, P. L. siehe *Grunbaum, B. W.* S. 1069.
Kirsten, W. J. Ultramicrocolorimetric Argentimetry. S. 1086.
Kirsten, W. and *Ehrlich-Rogozinsky, Sara.* On the Determination of Alkoxy Groups. S. 786.
Koch, O. G. siehe *Gorbach, G.* S. 882.
Korkisch, J. siehe *Ladenbauer, I. M.* S. 1076.
Kroonen, J. siehe *Beintema, J.* S. 345.
Kuzina, L. siehe *Schorygin, P.* S. 630.
Lacomble, M. siehe *Hannick, A.* S. 637.
Lacourt, A. La photométrie directe sur papier du vanadium chromatographié. S. 824.
Lacourt, A. et *Heyndryckx, P.* Séparation chromatographique sur papier du cobalt, du cuivre et du zinc. S. 61.
Ladenbauer, Inge-Maria. Halbquantitative papierchromatographische Bestimmung des Germaniums mit Phenylfluoron. S. 139.
Ladenbauer, Inge-Maria, Korkisch, J. und *Hecht, F.* Fluorometrische Mikrobestimmung von Gallium mit Solochromfarbstoffen. S. 1076.
Ladenbauer, Inge-Maria, Slama, O. und *Hecht, F.* Über die quantitative Extrahierbarkeit des Germaniumtetrabromids mit Äther. S. 118.

Ladenbauer, Inge-Maria und *Slama, O.* Photometrische Bestimmung des Germaniums nach papierchromatographischer Abtrennung. S. 903.

Landergren, St. and *Muld, W.* Spectrochemical Analyses of Igneous Rocks, Sediments, and Ores. S. 245.

Lang, K. Meßbare Lichtschwächung mit dem rotierenden Sektor in der photographischen Spektralphotometrie. S. 278.

Laporte, M. Ciné-Spectrographie par éclairs électroniques: son utilisation pour l'étude de la Cinétique de réactions chimiques brèves. S. 155.

Lecomte, J. siehe *Corval, M.* S. 25.

Llacer, A. J. Rhodizonate as Reagent for Barium, Strontium, and Calcium. S. 921.

Löffler, W. und *Nausch, E.* Mikrogasanalyse für Serienuntersuchungen. S. 950.

Lucena-Conde, F. and *Prat, L.* A New Test for Uranyl Ions Based on Its Redox Properties. S. 799.

Lüscher, E. Anwendung des Röntgenstrahlen-Quantometers in der Analyse. S. 696.

Mainka, E. siehe *Eichhoff, H.-J.* S. 298.

Malissa, H. und *Schöffmann, E.* Über die Verwendung disubstituierter Dithiocarbamate in der Mikroanalyse. IV. S. 1057.

Malissa, H. und *Schöffmann, E.* Über die Verwendung von substituierten Dithiocarbamaten. III. S. 187.

Marti, W. Messung des Intensitätsverlaufes der Bezugslinien für die Analyse von Legierungen mit Eisen-, Nickel- oder Kobaltbasis. S. 657.

Mayer, F. X. Das V. Internationale Kolloquium für Spektroskopie in Gmunden vom 30. August bis 3. September 1954 und seine wissenschaftlichen Ergebnisse. S. 217.

Mayer, F. X. siehe *Derkosch, J.* S. 495.

Menzies, A. C. and *Skinner, J.* Recent Advances in Direct Reading Spectroscopic Analysis. S. 614.

Milazzo, G. Kritische Gegenüberstellung photographischer und photoelektrischer Apparate und Methoden der Absorptionsspektroskopie. S. 714.

Milazzo, G. Über eine Wasserstoffentladungsröhre mittelgroßer Leistung. S. 547.

Monnot, G. A. Analyse spectrale des poudres non conductrices. S. 446.

Morello, B. Über die Möglichkeit der Ausrichtung der Schwärzungskurve. S. 390.

Muld, W. siehe *Landergren, St.* S. 245.

Nausch, E. siehe *Löffler, W.* S. 950.

Orr, H. siehe *Hasler, M. F.* S. 596.

Ositjanskaja, L. siehe *Schorygin, P.* S. 630.

Paschke, E. Zur Kenntnis der Glukosebestimmung nach Hagedorn und Jensen. S. 983.

Pauli, H. siehe *Franzen, F.* S. 845.

Petránek, J. siehe *Gasparič, J.* S. 1026.

Pfeilsticker, K. Fortschritte in der spektrochemischen Analyse der Nichtmetalle mit dem stromstarken Niederspannungsfunken. S. 358.

Pietsch, R. Ein Beitrag zur Filtration schwer filtrierbarer Niederschläge. S. 859.

Pietsch, R. Metallfällungen mit Aminophenylarsinsäuren. S. 954.

Pietsch, R. Metallfällungen mit Nitrophenylarsinsäuren. S. 1019.

Pinter, T. und *Dresner, Hedi.* Über die quantitative Bestimmung von Quecksilber(II)ionen durch katalytische Zersetzung von Ferrocyanid. S. 803.

Plyler, E. K. Infrared Flame Spectra. S. 421.

Pöhm, M. Zur Analytik von Lumi-Mutterkornalkaloiden. S. 1016.

Prat, L. siehe *Lucena-Conde, F.* S. 799.

Rastrup-Andersen, J. siehe *Bak, B.* S. 512.

Reckendorfer, P. Über eine Mikro-Apparatur zum Nachweis von Fluorwasserstoffsäure. S. 1008.

Regler, F. Fluoreszenzspektroskopie mit Röntgenstrahlen. S. 671.

Reichert, R. siehe *Schwarz-Bergkampf, E.* S. 1031.
Ricard, R. Utilisation de l'arc électrique à courant continue pour l'analyse quantitative des silicates. S. 226.
Rientsma, L. M. und *Westerdijk, J. B.* Ein einfaches, optisches „Memory System" für Einzelstrahl-Spektrophotometer. S. 542.
Robert, L. et *Favre, J.* Spectres infrarouges des gels savons métalliques dans les liquides organiques. S. 517.
Rogers, L. B. siehe *Rush, R. M.* S. 821.
Romand, J. siehe *Vodar, B.* S. 429.
Rosendahl, F. siehe *Kaiser, H.* S. 265.
Rost, F. Silikatanalyse im Wechselstrombogen. S. 236.
Rothwell, R. The Education and Training of Microchemists. III. S. 781.
Rush, R. M. and *Rogers, L. B.* The Effect of the Substrate on Two Catalytic Spot Tests for Copper. S. 821.
Salpeter, E. W., S. J. siehe *Junkes, J., S. J.* S. 534.
Schauenstein, E. Spektrographische Messung der Dissoziationskonstante bei hochpolymeren Stoffen. S. 481.
Schauenstein, E. siehe *Bayzer, H.* S. 490.
Schöffmann, E. siehe *Malissa, H.* S. 187, 1057.
Schöniger, W. Die mikroanalytische Bestimmung von Stickstoff mittels Magnesiumaufschlusses. II. S. 44.
Schöniger, W. Eine mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogen in organischen Substanzen. S. 123.
Schöntag, A. Die spektrographischen Folgen der Variation des Entladungsgases beim Kohlebogen und Hochspannungsfunken. S. 376.
Schorygin, P., Kuzina, L. und *Ositjanskaja, L.* Untersuchungen über die Intensität der Ramanlinien. S. 630.
Schulz, A. R. siehe *Grunbaum, B. W.* S. 1069.
Schurz, J. Die UV-Absorption der stabilisierten Xanthogenatgruppe. S. 589.
Schwarz-Bergkampf, E. u. *Reichert, R.* Ein neues Mikrocoulometer. S. 1031.
Sen, B. and *West, Ph. W.* A New Spot Test for Silver. S. 979.
Siegel, B. V. siehe *Grunbaum, B. W.* S. 1069.
Sirotenko, A. A. Modification of Friedrich's Micro-Alkimide Apparatus. S. 1.
Sirotenko, A. A. Titrimetric Microdetermination of Sulfur in Compounds Containing Alkali or Alkaline Earth. S. 153.
Sirotenko, A. A. Micro-Gasometric Determination of Water in Hydrated Salts. S. 917.
Skinner, A. J. siehe *Menzies, A. C.* S. 614.
Slama, O. siehe *Ladenbauer, I. M.* S. 118, 903.
Spitzy, H. Untersuchungen mit Radiojod zur Methodik der Blutjodbestimmung. S. 130.
Spitzy, K. H. Neuere spektroskopische Geräte. S. 734.
Stark, C. siehe *Feigl, F.* S. 996.
Straubel, H. Ein neuer Zerstäuber für das Flammenphotometer. S. 329.
Svejda, H. Aus J. M. Eder's wissenschaftlichem Vermächtnis. S. 740.
Svejda, H. Ein Beitrag zur Lösungsspektralanalyse. S. 251.
Svejda, H. In memoriam Franz Xaver Mayer †. S. 1090.
Tanaka, M. Une nouvelle méthode de dosage colorimétrique de l'oxygène dissous dans l'eau. S. 1048.
Terenin, A. N. Spectroscopie infrarouge des molécules adsorbées sur verre poreux. S. 467.
Tomić, E. und *Hecht, F.* Fluorometrische Mikrobestimmung von Uran mit Morin. S. 896.
Tuomikoski, P. Das Dipolmoment des Pyrrolmoleküls in der Wasserstoffbrücke. S. 505.
Večeřa, M. Mikrobestimmung von Stickstoff, Schwefel, Chlor und Brom in organischen Stoffen. S. 88.

Večeřa, M. siehe *Gasparić, J.* S. 1026.
Vodar, B. et *Romand, J.* Progrès récents dans l'étude de l'ultraviolet lointain. S. 429.
Vokač, L. siehe *Feigl, F.* S. 101.
Vonesch, E. E. siehe *Guagnini, O. A.* S. 1061.
van Vucht, H. A. siehe *Groenewege, M. P.* S. 471.
v. Wacek, A. und *Zeisler, F.* Die Bestimmung kleinster Mengen von Alkoholen in sehr verdünnten wäßrigen Lösungen. S. 29.
Wehber, P. Amalgame als Hilfsmittel indirekter Mikrobestimmungen mit Äthylendiamintetraessigsäure. S. 911.
Wehber, P. Chelatometrie. I. S. 812.
Wehber, P. Chelatometrie. II. S. 927.
West, Ph. W. and *Duff, McG. A.* Extraction of Mercury (I) and (II) and Subsequent Spot Test Detection with Dithizone. S. 987.
West, Ph. W. siehe *Sen, B.* S. 979.
Westerdijk, J. B. siehe *Rientsma, L. M.* S. 542.
Wiesenberger, E. Ein Hochvakuum-Mikroexsikkator und ein Heizblock zur Trocknung hygroskopischer Substanzen. S. 962.
Wilson, C. L. The Training and Education of Microchemists. I. S. 765.
Winkler, G. Die quantometrische Analyse von Leichtmetallen. S. 610.
Wood, J. H. A New Organic Reagent for the Determination of Microgram Quantities of Beryllium by a Spectrophotometric Method. S. 11.
Zeisler, F. siehe *v. Wacek, A.* S. 29.
Zimmermann, W. Das Auswechseln der Substanzschiffchen bei der direkten Bestimmung des Sauerstoffs und anderen Mikroverbrennungsmethoden mittels Magnets. S. 888.

Columbia University, New York, N. Y.

Modification of Friedrich's Micro-Alkimide Apparatus.

By

Aleksey A. Sirotenko.

With 1 Figure.

(Received July 26, 1954.)

Good results have been obtained with the alkimide apparatus designed by *Friedrich*[1], but accumulating practical experience indicated deficiencies. The path from the reaction flask to the receiver is too long and unnecessarily delays the transfer of the alkyl iodide. The gradual heating of the reaction mixture from 160° to 200° C requires close attention for 20 minutes[2] since too vigorous distillation of hydriodic acid may cause some of its vapor and some hydrogen sulfide to pass through the washer into the receiver. The procedure for the return of the condensed hydriodic acid to the reaction mixture and for the adding of fresh acid is cumbersome. The following modification of *Friedrich*'s apparatus has been designed to eliminate these inconveniences.

Apparatus.

The apparatus of Pyrex glass, Fig. 1, consists of four separate parts: the reaction flask (*A*), the reservoir (*B*) with by-pass for the vapors, the unit (*C*) consisting of condenser, washer, and delivery tube, and the receiver (*D*).

The olive-shaped reaction flask (*A*) has a capacity of about 5 ml. Its neck and inlet tube (*E*) form an angle of about 45 degrees. The neck is 6 cm long and has an outside diameter of 8 mm. The gas inlet tube (*E*) almost reaches the bottom of the reaction flask and then continues vertically upward for 3 mm.

The reservoir (*B*) holds the 0.5-ml batch of fresh hydriodic acid and also serves as a receiver for the condensing acid. It is equipped with stopcock and 2 standard ground joints and should have a capacity of 3 to 3.5 ml. If the capacity is larger, it may be reduced by introducing

glass beads. The bore of the inner member of the ground joints of reaction flask and condenser must not be less than 4 mm in diameter at any point and the end cut obliquely. Otherwise a drop may form to prevent the free passage of vapors. This may cause low results, and the establishment of pressure differences may bring about that liquid is sucked back from the receiver into the washer.

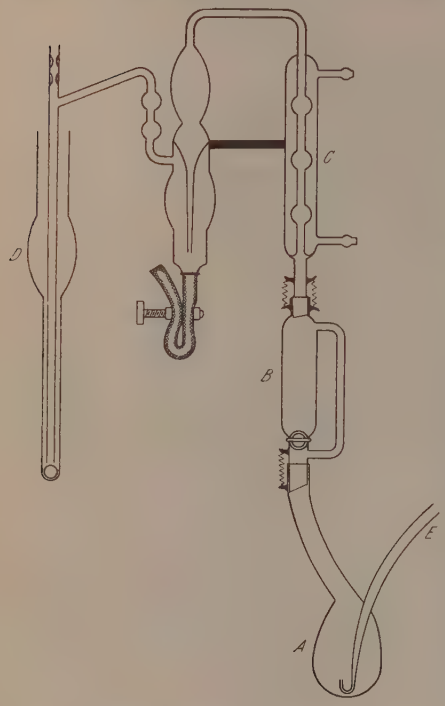


Fig. 1. Alkimide Apparatus. Explanation in Text.

The washer is of the same form and size as in the apparatus of *Friedrich*. It is connected to the condenser by a tube of 5 mm outer diameter, which is twice bent at right angles. The horizontal part of this tube is 4 cm long and suitable for the application of a clamp supporting the whole apparatus. The vertical portion of the side arm of the washer is 5 cm long and has two bulbs of 10 mm diameter. The side arm is then bent downward to form an angle of 30 to 40 degrees with the horizontal for a distance of 5 cm.

The vertical delivery tube has the simple shape which permits efficient rinsing. Its opening was made to rest on a glass bead placed on the bottom of the receiver. This causes the gas bubbles to break up into clusters of small bubbles.

Procedure.

(1) Unit (C) consisting of condenser, washer, and delivery tube is mounted after attaching the rubber tubing (12 cm long) to the washer.

(2) A small funnel is temporarily inserted into the free end of the rubber tubing, and the lower half of the washer is filled with a mixture of equal volumes of 5% solutions of sodium thiosulfate and cadmium sulfate. The rubber tubing is then doubled up and closed with a pinchcock or a Hoffman screw clamp.

(3) The top of the delivery tube is sealed by applying a drop of water and a cork.

(4) The stopcock of the reservoir is lubricated with silicone high vacuum grease. It is then closed, and 0.5 ml of hydriodic acid is introduced into the reservoir which is then connected to the condenser. To this end, both parts of the ground joint are gently warmed with a micro-burner and a small crystal of phenol is applied to produce a seal. Position the reservoir to prevent the condensate from entering the by-pass tube.

(5) The flow of cooling water through the condenser is started.

(6) The receiver is cherged with 5 ml glacial acetic acid-sodium acetate solution, to which 6 to 8 drops of bromine have been added. A glass bead is placed into the receiver which is then raised so that the end of the delivery tube rests on the bead. To prevent bromine vapor from escaping into the air of the room, the opening of the receiver is plugged with a wad of cotton which has been slightly moistened with dilute formic acid. If the solution becomes decolorized during the distillation, then 3 to 4 more drops of bromine should be added.

(7) Solids or high boiling liquids are weighed in a small cup of tin foil (8 to 12 mg weight) or in a small platinum boat. The container with the weighed substance is then introduced through the neck into the reaction flask. (Bumping during distillation is prevented by the platinum boat as well as by the tin iodide derived from tin.) The substance is dissolved as customary in the phenol-propionic anhydride mixture. The solution must be cold when adding the reagents: ammonium iodide (about 20 times the weight of the sample), 1 or 2 drops of 5% gold chloride solution, and 2 ml hydriodic acid. The reaction flask is then connected, as quickly as possible, to the reservoir. A drop of hydriodic acid is used to seal the ground joint. The gas inlet tube (*E*) is connected without delay to the supply of carbon dioxide, and the flow rate is adjusted so that only one cluster of bubbles rises through the receiver at a time.

(8) The reaction flask is introduced into a large metal crucible containing powdered copper oxide, and the bulb of the flask is covered with copper oxide almost up to the neck. The crucible is then covered with asbestos sheet or glass wool to prevent overheating the reservoir and the rubber tubing to the source of carbon dioxide.

The copper oxide bath is heated to 160° C within 10 minutes. During the next 10 minutes, the temperature is then more slowly and gradually raised to 200° C, whereby most of the hydriodic acid distills off and collects in the reservoir. The next 10 minutes are used to raise the temperature of the bath to 355° to 360° C. The velocity of the carbon dioxide stream is then increased so that not more than 2 clusters of bubbles rise through the receiver at a time, and the temperature is held between 355° and 360° for 30 minutes.

(9) The burner is removed and the reaction flask is allowed to cool to room temperature while carbon dioxide flows through the apparatus. The receiver is then removed and replaced by another with fresh absorbent. The stopcock of the reservoir is opened to add the hydriodic acid to the residue in the reaction flask. After closing the stopcock, the heating of the reaction mixture is repeated exactly as described under (8), but this time the velocity of the carbon dioxide stream is increased during the last 10 minutes of heating to 360° C in an attempt to drive the last traces of alkyl iodide into the receiver.

(10) If necessary, the distillation may be repeated until not more than 2 to 4 drops of 0.01-N thiosulfate are required for the titration of the contents of the receiver.

After completion of each distillation, the receiver is removed and the delivery tube is rinsed with distilled water into a 150-ml Erlenmeyer flask (with ground glass stopper) which contains 5 ml of 10% aqueous sodium acetate solution. The contents of the receiver are added to the rinsings, and the iodometric determination is carried out as usual. Thus the contents of each receiver are titrated separately.

The described apparatus may also serve for the determination of alkoxyl groups. To this end, the reservoir is omitted and a *Rigakos*[3] type of reaction flask is connected directly to the condenser. Obviously, the simultaneous determination of alkimide and alkoxyl is also possible.

Summary.

The alkimide apparatus of *Friedrich* is modified to shorten the path from the reaction flask to the receiver and to simplify the return of the condensate and the adding of fresh acid between distillations.

Zusammenfassung.

Friedrichs Apparat für die Alkylimidbestimmung wurde abgeändert, um den Weg des abdestillierenden Alkyljodids zu verkürzen sowie um den Zusatz frischer Säure und die Zurückführung der kondensierten Säure zu vereinfachen.

Résumé.

L'appareil de *Friedrich* pour le dosage des alcoylimides est modifié afin de modifier l'espace compris entre le ballon à réaction et l'appareil récepteur, de simplifier le retour du condensat et l'addition de nouvel acide entre les distillations.

Literature.

[1] *A. Friedrich*, Mikrochem. **7**, 195 (1929).

[2] *F. Pregl*, Quantitative Organische Mikroanalyse, 6. Aufl., neubearbeitet von *H. Roth*. Vienna: Springer-Verlag. 1949. p. 237.

[3] *D. R. Rigakos*, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 3903 (1931).

From the Central Laboratory, Scientific Department, National Coal Board, North Western Division, Manchester, England.

Improved Sensitivity of the Iodine Pentoxide Method for the Estimation of Carbon Monoxide.

The Use of Silica Gel as an Adsorbent for Iodine Vapour.

By

H. G. Glover.

With 1 Figure.

(Received August 27, 1954.)

The reaction with heated iodine pentoxide has frequently been used for the determination of carbon monoxide in the concentration range 10 to 10^4 p. p. m. (0.001–1.0%) air[1–8]. Either the iodine or the carbon dioxide resulting from the reaction has been estimated, assuming the net reaction $I_2O_5 + 5\ CO = I_2 + 5\ CO_2$. Despite the high yield of carbon dioxide, the iodometric finish has been generally employed on account of simplicity and the high colour sensitivity of the starch-iodine-iodide blue complex. During a recent survey by the author of the factors controlling the sensitivity limits of the whole method, it has been observed that a significant concentration threshold effect occurs when the iodine vapour is absorbed in aqueous potassium iodide solution (5 ml of 4% w/v); less iodine than the equivalent of approximately 3 μg CO does not yield a coloured product with starch solution which is visually detectable.

This threshold effect has been reduced to about 0.1 μg CO by replacing the aqueous potassium iodide solution with a small quantity of granular silica gel. The use of the gel permits the collection of all the iodine vapour from a reasonable volume of gas, and allows the subsequent titration, with starch as indicator, to be carried out in a very small volume using a medium of optimum iodide concentration.

In the higher concentration ranges (exceeding 30 μg CO) use of the gel offers no advantage over the conventional potassium iodide solution for absorption of the bulk of the iodine, but it is found to be most useful

as a rapid check on the complete clearance of traces of carbon monoxide from the purification train and the evaluation of the apparatus "blank".

In general it will be necessary to adapt this new technique to existing iodine pentoxide equipment; and existing conditions such as gas flow rate, purging air volume, etc., will be pre-determined by usual practice.

As a guide it has been found that 50 mg of silica gel will trap almost any reasonable quantity of iodine vapour from a 300-ml gas sample followed by 500 ml purging gas at 50 ml/min. gas flow rate. Higher flow rates and larger gas samples or purging air volumes will naturally demand the use of more gel, with a corresponding loss in ultimate sensitivity.

Normal practice demands the use of a desiccant in the gas purification reagents in order to ensure efficient reaction of the carbon monoxide with iodine pentoxide, and the gas stream is thus already so dry that the water vapour will not displace iodine from the silica gel. If, then, the gel does not adsorb and retain the expected quantity of iodine it is advisable to examine the desiccants of the gas purification system. Hence the use of this technique gives an immediate check on the efficiency of the desiccants in use.

The new method has been successfully applied to the routine determination of traces of carbon monoxide in coal mine air, where although the presence of very small concentrations of CO has no serious physiological effect, it is most important as a symptom of the development of spontaneous combustion.

Results.

The improved sensitivity of the method has been demonstrated by application to routine mine air analysis, wherein it has been observed that many mine airs do in fact contain carbon monoxide, although analysis by the conventional potassium iodide solution method has previously failed to detect any CO. (The traces of carbon monoxide now observed are probably due to a slow spontaneous combustion which has not become out of control.) The following experiment illustrates the practical value of the method. A compressed mixture of carbon monoxide in air of known composition was prepared in a steel cylinder[9], and 300 ml increments were analysed by means of heated iodine pentoxide using two different methods of absorbing the iodine vapour. The two methods were:

1. Absorption in 5 ml of 4% w/v potassium iodide solution.
2. Adsorption on 50 mg silica gel.

The following results were obtained by three operators one of whom had no previous experience of the new method.

	5 ml of 4% KI Solution	50 g Silica Gel
Operator A	No colour	5.4 p. p. m. CO
	No colour	5.3 p. p. m. CO
	No colour	4.3 p. p. m. CO
Operator B	No colour	5.0 p. p. m. CO
	No colour	5.0 p. p. m. CO
	No colour	5.0 p. p. m. CO
Operator C	No colour	6.1 p. p. m. CO
	No colour	4.5 p. p. m. CO
	No colour	5.3 p. p. m. CO

From preparative data the gas mixture was known to contain 5.2 p. p. m. carbon monoxide (300 ml of a 5 p. p. m. carbon monoxide mixture contains 1.9 μg CO).

Method.

No critical factors are involved in the application of this new principle to existing equipment, but the following technique is recommended as having been found convenient for the particular case of 300 ml samples of coal mine air, analysed at a flow rate of 50 ml/min.

Reagents.

Silica Gel.

Extract commercially-pure silica gel with concentrated nitric acid on a boiling water bath for several hours, then wash out the acid by successive extraction and decantation with distilled water, maintaining the gel on a boiling water bath. This process may take one to two days. Finally decant and dry the gel until it is free running. Grind and screen, retaining the fraction 60–120 B. S. S. Re-dry this fraction to 250° C for several hours in a well ventilated oven, then transfer approximately 5 g increments into pre-dried phials and seal off in the flame. Normal precautions to prevent the ingress of flame combustion products are necessary. The gel sealed in phials can be stored indefinitely.

Sodium Thiosulphate.

Prepare a stock solution of N/10 concentration and dilute to N/560 not more than 24 hours before the solution is to be used. A suitable stabiliser may be added with advantage. 1 ml of this solution is equivalent to 0.1 ml of carbon monoxide.

Starch Solution.

Prepare 1% solution of soluble starch in water, by pre-boiling the water and adding the starch as a paste with a little water. A small crystal of potassium iodide (about 1 mm^3) should be added to each 100 ml of starch solution. Only freshly prepared starch paste should be used.

Special Apparatus.

Micro Burette.

An "AGLA" Micrometer syringe* with glass jet is recommended. By the use of this syringe burette it is possible to add the necessary 0.001-ml aliquots of the titrant solution.

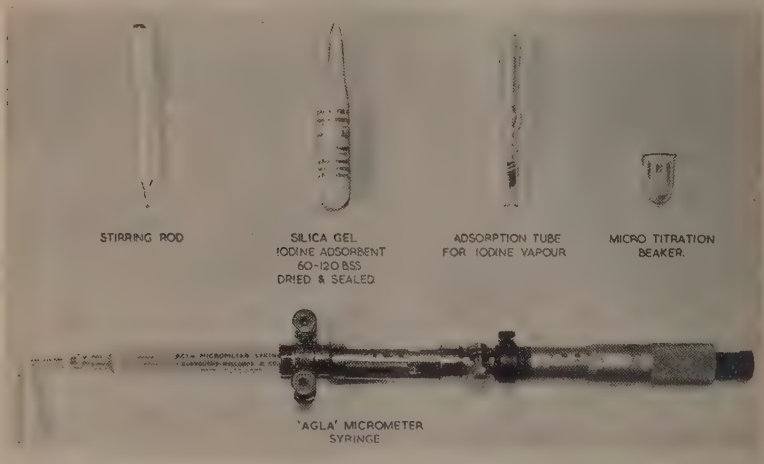


Fig. 1. Special Apparatus used.

Silica Gel Holder.

This is a glass tube containing a porous mat which supports the silica gel but does not offer any appreciable resistance to gas flow. A rolled metal gauze (as shown in Fig. 1) can be used as a porous mat in a glass tube of about 3 mm internal diameter, the gauze plug being about 7 mm long. An alternative method which is more suitable in certain applications is to use a glass mat formed by partly fusing a bundle of glass capillaries. In order to make a sufficiently fine mat, at least 50 glass capillary tubes should be used.

* Agla Micrometer Syringe is obtainable from: Messrs Burroughs Wellcome & Co. 183/193 Euston Road, London N. W. 1, England.

The adsorption tube should be joined to the iodine pentoxide reagent tube by an unlubricated ground glass joint. (Fig. 1 shows a tube fitted with a joint of standard size No. A 7.)

Titration Beaker.

A thin walled white glass tube about 10 mm long, and 10 mm diameter, bearing an elongation about 4 mm long ad 4 mm diameter on the closed end.

The "AGLA" micrometer syringe, silica gel holder and micro titration beaker are illustrated in Fig. 1.

Procedure.

50 mg silica gel (approx.) is placed in the special holder which is then fitted to the iodine pentoxide reagent tube in a vertical position. The ground glass joint should be unlubricated, or, if a rubber connection is employed, care should be taken to ensure a "glass to glass" fitting. After adsorption is complete, the holder should be removed, the gel poured into a micro beaker as described, and about 0.07 ml of starch solution added. This volume is not critical, but should be sufficient to render the mixture a fluid paste to allow for easy stirring.

After allowing a minute or so for the heat developed by wetting the gel to dissipate, the titration can be conducted until the blue starch-iodine complex has faded. The jet of the micro burette must, of course, be immersed in the titration medium during each addition of the thiosulphate solution. A slow return of the blue complex will occur when large quantities of iodine have been adsorbed.

Acknowledgements.

The author's thanks are due to the National Coal Board for permission to publish this work, to Dr. *A. Crawford*, Divisional Chief Scientist, North Western Division, Mr. *C. E. Spooner*, formerly Divisional Chief Analyst, North Western Division, and Mr. *J. H. Wood*, Divisional Chief Analyst, North Western Division, for helpful advice and to several colleagues at the Central Laboratory who assisted in the experimental work.

Summary.

A simple method of improving the sensitivity of the iodometric estimation of carbon monoxide is described. Iodine vapour is trapped on dry silica gel granules instead of in potassium iodide solution as in the conventional methods. Titration of the adsorbed iodine can be conducted in a medium of optimum iodide and starch concentration, the colour change due to adding one microlitre aliquots of N/560 sodium

thiosulphate, being detectable. The new technique is particularly suitable for the estimation of less than 10 p. p. m. of carbon monoxide in gas samples of about 300 ml volume, and is also useful as a rapid means of checking the apparatus "blank" at all times.

Zusammenfassung.

Die Empfindlichkeit der jodometrischen Kohlenmonoxydbestimmung läßt sich in einfacher Weise verbessern, indem man die Joddämpfe statt wie üblich in eine Kaliumjodidlösung über trockenes Silikagel leitet. Die Titration des adsorbierten Jods kann dann bei optimaler Konzentration an Jodid und Stärke ausgeführt werden und ist infolge des auf $\pm$ 1 μl $^1/_{560}$-n Thiosulfatlösung scharf erkennbaren Umschlagpunktes genau durchführbar. Das neue Verfahren ist besonders für die Bestimmung von weniger als 0,01 Vol.-% Kohlenoxyd in Gasproben von etwa 300 ml geeignet. Außerdem läßt sich damit jederzeit der Blindwert der Apparatur rasch ermitteln.

Résumé.

On décrit une méthode simple pour améliorer la sensibilité du dosage iodométrique de l'oxyde de carbone. La vapeur d'iode est captée sur des grains de silicagel sec à la place de la solution d'iodure de potassium comme dans les méthodes classiques. Le titrage de l'iode adsorbé peut être conduit dans un milieu de concentration optimale en iode et amidon, le changement de coloration dû à l'addition d'aliquotes de thiosulfate de sodium N/560 étant décelable. La nouvelle technique est particulièrement convenable pour le dosage de moins de 10 p. p. m. d'oxyde de carbone dans les échantillons de volume 300 ml environ et se montre utile également comme moyen rapide de contrôle à tout moment de l'essai à blanc.

Literature.

[1] *A. Ditte*, Bull. soc. chim. France **13**, 318 (1870).
[2] *J. S. Haldane* and *J. I. Graham*, Methods of Air Analysis. London: Griffin. 1935.
[3] *J. I. Graham* and *F. Lawrence*, Chem. and Ind. **3**, 165 (1925).
[4] *J. Tausz* and *K. Jungmann*, Gas- u. Wasserfach **70**, 1049 (1927).
[5] *G. Ljunggren* and *G. Frang*, Svensk Kem. Tidskr. **44**, 279 (1932).
[6] *E. C. Roberson*, J. Soc. Chem. Ind. **57**, 39 (1938).
[7] *L. Shnidman*, Amer. Gas Assoc. Month. **25**, 405, 428, 503, 522 (1943).
[8] *E. G. Adams* and *N. T. Simmons*, J. Appl. Chem. London **1951**, Suppl. 1, 20.
[9] *M. Shepherd*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **38**, 351 (1947), R. P. 1777.

From the Central Laboratory, Scientific Department, National Coal Board, North Western Division, Manchester, England.

A New Organic Reagent for the Determination of Microgram Quantities of Beryllium by a Spectrophotometric Method.

By

J. H. Wood.

With 4 Figures.

(Received August 27, 1954.)

Introduction.

The accurate determination of the beryllium content of air is a vital necessity because of the high degree of toxicity of very small quantities of the finely divided metal and its compounds.

The accepted *Medical Research Council* tolerance for beryllium dust in the atmosphere is of the order of 0.1 $\mu g/m^3$, which is presumably based on the results of animal exposure trials and on the accumulated evidence from the published literature. *Meyer*[1] has reported on the condition of thirty-one workers exposed to dust of beryllium silicate, sulphate and hydroxide during certain manufacturing processes. Seventeen of these men complained of respiratory difficulty, chest pains and cough. *Wurm* and *Ruger*[2] describe two lethal cases of dust disease from beryllium melts. *Vol'ter*[3] has shown that absorbed beryllium compounds precipitate proteins in vitro, inhibit life processes and denature all protoplasm. In higher forms of life, the element paralyses the central nervous system, death usually resulting from respiratory paralysis. This author found beryllium fluoride to be more poisonous than the chloride.

Shilen, *Galloway* and *Mellow*[4] have commented on the high incidence of respiratory and dermatitis ailments amongst workers engaged in extracting beryllium oxide from beryllium. *Hyslop*, *Palmer*, *Alford*, *Monaco* and *Lawrence*[7] have carried out an extensive investigation of the general hazards associated with BeO, $BeCO_3$, $Be_3(PO_4)_2$, $BeCl_2$, $BeSO_4$, BeF_2 and beryl. The compounds were administered by mouth and fume inhalation to selected animals. *Ordstrand*, *Hughes* and *Morris*[5]

reported three cases of pneumonia occurring in a war industry manufacturing beryllium oxide.

The *Metals Handbook* (1948) of the *American Society for Metals* published a report from which the following extract is taken.

"The mechanism by which beryllium produces lung disease and the degree and type of exposure required are not understood as yet. Prevention of poisoning depends on the control of exposure to the dust and fumes encountered in industries using beryllium. Recent reports indicate that extreme precautions are necessary in its handling. No safe working limits can be given at present."

Other sources of information dealing with the toxicological danger of beryllium are *Holland*[6] and *Conciliis*[8].

In nearly all these papers beryllium was determined spectrographically or fluorimetrically, few colorimetric methods of the required sensitivity and accuracy being available; in one recent paper, however, *Aldridge* and *Liddell*[9] employed a colorimetric method in the examination of pathological samples.

Apart from the occurrence of the element in air, in the form of finely divided oxide, carbonate, fluoride etc., during the normal chemical manufacture and industrial applications of these and other compounds, it can also occur as suspended particles of the metal as a result of such operations as abrasive cutting, turning, drilling etc.

This investigation deals specifically with the determination of the metal in air due to these latter operations.

A bibliographical survey of methods for the determination of small quantities of beryllium indicates marked differences in procedure, types of reagents and in the accuracies claimed by the various authors. A comprehensive investigation was therefore undertaken to discover the micro analytical method which would give maximum accuracy in the determination of the very small amounts of beryllium involved. In the course of this work numerous organic reagents were examined for use as potential reagents for beryllium and the one finally selected for detailed study is that discussed in the present paper.

The work here described was undertaken with the primary object of developing a suitable method for the determination of the beryllium-contamination of air but the method is equally applicable to its determination in other materials, subject to the absence of interfering substances and within the concentration range specified.

Methods and Apparatus.

All figures recorded were obtained with the *Unicam Quartz Spectrophotometer* (SP. 500) and all solutions were contained in 1-cm quartz cells maintained at air temperature, i. e. 21° C for the purposes of

measurement of absorption values. The Tungsten lamp and the "blue" photoelectric cell were used in all the determinations.

In the experiments carried out to determine the characteristic absorption curve of the reagent, the instrument was initially "set" against a true "blank" solution consisting of water and ammonium acetate solution in the same proportions as in the reagent solution but with the volume made up to the final value using water instead of the reagent solution. By this means the value of "100 per cent transmission" was ascribed to the blank, all absorption values of the reagent solution being then due *only* to the added reagent, relative to the blank solution.

In the determination of the absorption curve of the beryllium-reagent complex, a "blank" consisted of the reagent, water and ammonium acetate solution.

All determinations were conducted in solutions having p_H values between 6.8 and 7.0. This was ensured by the addition of a solution of ammonium acetate of this p_H range and it should be noted that the control of p_H within these limits is a vital requirement for the successful operation of the method.

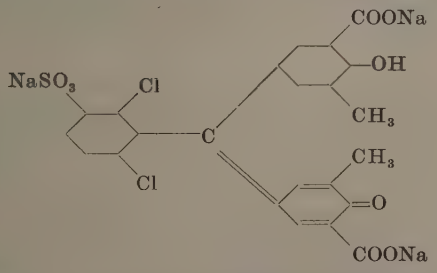
All the small volumes of solutions were measured by micro burettes of N. P. L. Grade A quality. The volume of the reagent solutions, was measured by means of a specially calibrated 1-ml burette graduated in 0.001-ml intervals.

Experimental.

The dyestuff *Solochrome Brilliant Blue B* is a brownish-red amorphous powder which dissolves readily in water to give a brownish-yellow solution. The p_H of a 0.1% (w/v) solution in water is 7.0.

Addition of a 5% (w/v) solution of ammonium acetate of p_H 7.0 produces a solution of a bright yellow colour.

Solochrome Brilliant Blue B has the following structure,



and is the sodium salt of sulpho-dichloro-hydroxy-dimethyl fuchson dicarboxylic acid.

The dyestuff is available under several trade synonyms the principal ones being:

Chrome Azurol S. }
Polytrop Blue R. } British Colour Index No. 723.

Investigation of the Absorption Curve for Solochrome Brilliant Blue B Solution and the Beryllium Complex, and of the Stability of the Colour due to the Beryllium Complex.

The first set of absorption curves to be plotted was for the reagent alone in ammonium acetate solution. Two distinct curves were obtained by commencing observations (1) thirty minutes after preparation of the solution and (2) twenty-four hours later.

Solution: 2 ml reagent solution (0.1% Aq.), 2 ml ammonium acetate solution (5% Aq.). Made up to 5 ml with distilled water. Observations commenced 30 minutes after preparation of solution.

Table A.

mμ	% Trans.	mμ	% Trans.	mμ	% Trans.	mμ	% Trans.	mμ	% Trans.
1000	11.0	680	41.0	600	68.5	522	12.8	504	2.0
950	12.0	675	54.5	580	60.5	520	11.5	502	1.5
900	12.8	670	59.0	570	55.0	518	9.5	500	1.0
800	14.0	665	60.0	560	47.5	516	8.0	498	0.9
750	17.0	650	70.0	550	40.0	514	6.0	496	0.5
725	21.0	645	71.0	540	31.0	512	5.0	494	0.2
700	33.0	625	72.0	528	19.0	510	4.2	492	0.0
695	36.0	615	71.0	526	16.5	508	3.5		
685	45.0	610	70.5	524	15.0	506	3.0		

Solution: 2 ml reagent solution (0.1% Aq.), 2 ml ammonium acetate solution (5% Aq.). Made up to 5 ml with distilled water. Observations commenced 24 hours after preparation of solution.

Table B.

mμ	% Trans.	mμ	% Trans.	mμ	% Trans.	mμ	% Trans.	mμ	% Trans.
1000	21.8	720	35.5	650	82.0	580	82.0	510	18.0
950	22.0	700	42.0	645	85.0	570	80.0	506	13.0
900	23.0	690	49.0	635	87.5	560	79.0	504	11.0
800	25.0	680	61.3	630	90.0	550	70.0	502	9.0
750	28.5	675	63.0	625	88.0	540	61.5	500	7.5
730	32.5	670	68.0	610	87.8	530	49.0	498	5.5
725	32.5	665	73.0	590	86.0	520	34.5	496	4.0

These results are expressed graphically in Graph No. 1.

It is obvious that the reagent is fairly stable at p_H 7 in the presence of ammonium acetate, the only practical result of prolonged standing being a slightly increased transmittancy.

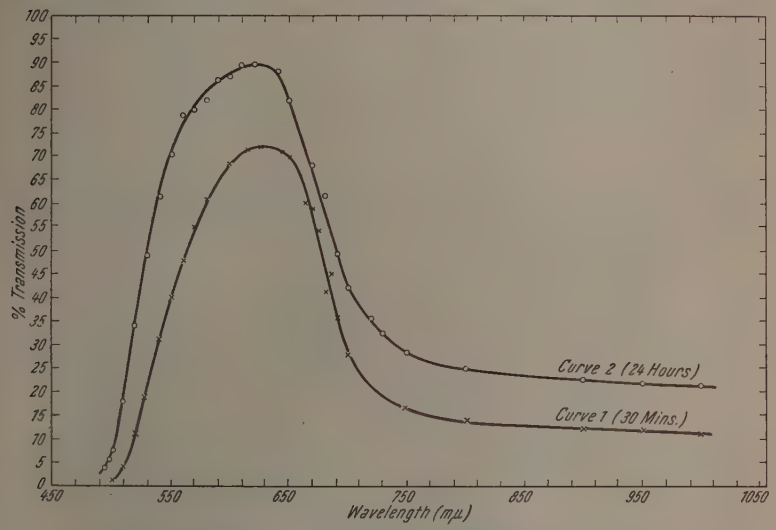


Fig. 1. Absorption Curves — Solochrome Brilliant Blue B. At p_H 7.0.

In order to obtain information of any variation in absorption characteristics between various production batches of the reagent, a further set of curves are plotted using material from a different source of supply.

Graphs were plotted of (1) the reagent in ammonium acetate solution after 30 min. standing, (2) the reagent with the addition of 5 μg beryllium after (a) 30 min. standing and (b) 24 hours standing.

The results are given in tabular form below and graphically in Graph No. 2.

Solution: 2 ml reagent solution (0.1% Aq.), 2 ml ammonium acetate solution (5% Aq.). Made up to 5 ml with distilled water. Observations commenced after 30 min. standing.

Table C.

mμ	% Trans.	mμ	% Trans.	mμ	% Trans.	mμ	% Trans.	mμ	% Trans.
1000	18.2	800	21.5	700	28.5	685	35.0	670	46.0
950	19.0	750	23.5	695	30.5	680	38.0	660	56.0
900	19.5	725	25.0	690	32.5	675	41.0	650	66.5

Table C (Continuation).

mμ	% Trans.	mμ	% Trans.	mμ	% Trans.	mμ	% Trans.	mμ	% Trans.
645	71.0	600	86.0	528	55.0	506	20.0	486	2.0
640	75.5	580	85.0	526	54.0	504	16.0	480	0.5
635	79.0	570	83.0	524	50.0	502	15.5	470	0.0
630	81.0	560	77.0	522	46.5	500	12.0		
625	82.2	550	71.0	520	42.0	496	8.0		
620	85.0	540	68.5	510	24.5	490	3.5		
615	85.5	530	57.5	508	23.0	488	2.5		

Solution: 2 ml reagent solution (0.1% Aq.), 2 ml ammonium acetate solution (5% Aq.), 1 ml standard beryllium solution (5 μg/ml). Observations commenced after 30 min. standing.

Table D.

mμ	% Trans.	mμ	% Trans.	mμ	% Trans.	mμ	% Trans.	mμ	% Trans.
1000	5.0	665	38.5	615	77.0	584	55.0	550	17.0
950	5.0	660	45.0	605	74.5	582	53.5	540	16.0
900	5.0	655	50.0	600	72.0	580	50.0	520	9.0
800	6.0	650	56.0	598	70.0	578	46.0	510	6.0
700	12.0	645	62.5	596	67.8	576	42.5	500	3.0
690	16.0	640	68.5	594	67.2	574	39.5	490	1.0
685	19.0	635	72.5	592	64.5	572	37.0	480	0.0
680	22.0	630	76.2	590	63.5	570	33.0		
675	26.5	625	78.5	588	60.0	566	28.5		
670	32.5	620	78.0	586	57.0	560	22.0		

Solution: 2 ml reagent solution (0.1% Aq.), 2 ml ammonium acetate solution (5% Aq.), 1 ml standard beryllium solution (5 μg/ml). Observations commenced after 24 hours standing.

Table E.

mμ	% Trans.	mμ	% Trans.	mμ	% Trans.	mμ	% Trans.	mμ	% Trans.
1000	8.0	670	53.5	640	78.5	590	58.0	530	15.7
950	8.0	665	61.0	635	79.5	580	47.5	520	10.0
900	8.5	660	66.0	625	78.0	570	55.7	500	2.5
800	10.0	655	69.0	620	76.5	560	28.5	490	1.0
700	22.5	650	72.5	610	75.0	550	26.2	470	0.5
675	48.0	645	76.5	600	68.5	540	21.5		

The results indicate that for practical purposes, the colour due to the beryllium complex is stable for long periods. The only effect of standing for 24 hours being a slight decrease in the absorption of the solution i. e. a slight increase in the transmission.

The other main conclusion from these experiments is that there appears to be slight differences in the absorption characteristics between different supplies of the reagent and for this reason it is necessary to plot an independent calibration curve for each fresh supply.

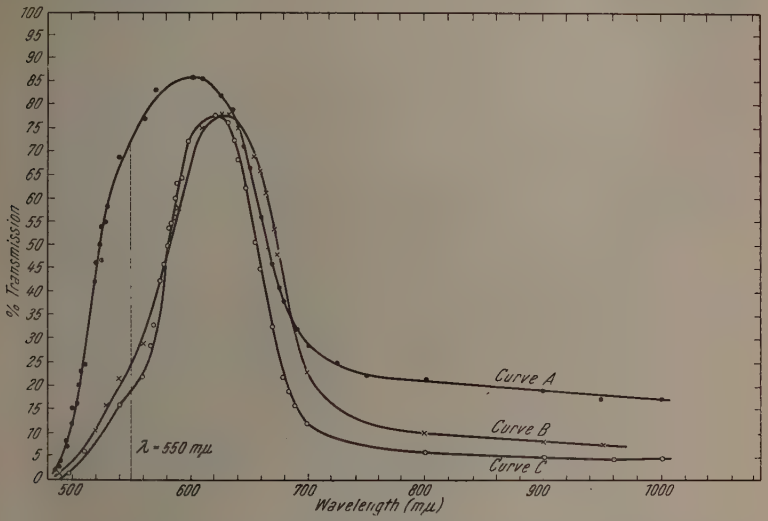


Fig. 2. Absorption Curve.
A Solochrome Brill. Blue B — after 30 mins. *B* Solochrome Brill. Blue B + 5 μg Be — after 30 mins. *C* Solochrome Brill. Blue B + 5 μg Be — after 24 hours at p_H 7.0.

Selection of a suitable Wavelength to be used in the Determination of Beryllium.

From the Graph No. 2 it will be noted that at a wavelength of 550 mμ, less than 25% of the light is absorbed by the reagent itself and at the same wavelength about 80% of the light is absorbed by the beryllium-reagent complex.

Hence in the presence of an excess of reagent, little objectionable absorption occurs by the reagent alone, whilst approaching the maximum absorption occurs by the red complex due to beryllium.

This wavelength was therefore selected as suitable for the preparation of a calibration curve i. e. a graph representing the relationship between the concentration of beryllium and percentage transmission.

Preparation of a Calibration Curve Relating Beryllium Concentration (in μg) with Percentage Transmission at a Wavelength of 550 mμ.

Procedure and Reagents.

(a) In these determinations, quartz cells were used, the *same* two

cells being used for all solutions in order to obviate any possible "cell errors".

(b) The concentration of the reagent was increased to 0.2% w/v (aqueous solution) in order to ensure that a reasonable optical density was produced.

(c) The p_H of all solutions was checked by a Cambridge p_H-meter using a glass electrode-calomel electrode system, both before a determination and after taking the spectrophotometer readings.

(d) Standard beryllium solution were prepared from beryllium sulphate — "Analar" ($BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$) — which was made up in a carefully prepared stock solution as follows: 9.8284 g of $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ were dissolved in doubly-distilled water and made up to 500 ml in a volumetric flask (N. P. L. Grade A). This solution contains 1 mg beryllium per ml. Five ml of this solution were pipetted into a 1-litre volumetric flask (Certified N. P. L. Grade A) and made up to 1 litre with distilled water to give a solution containing 5 μg/ml.

This solution was then used to prepare substandard solutions within the range 0.1 to 0.8 μg/ml and these diluted solutions were then used to plot the calibration curve.

Calibration Curve for Solutions having a Total Volume of 20 ml (Containing 0.1 to 0.8 μg Beryllium per ml).

Measurements were taken (after standing for 30 min.), for each solution with the following results:

Table F.

Beryllium Content (μg per 10 ml)	Beryllium Content (μg per ml)	p_H	% Transmission λ = 550 mμ
0.0	0.0	6.9	100
1.0	0.10	6.9	95.0
1.5	0.15	6.9	88.0
2.0	0.20	6.9	84.0
3.0	0.30	6.9	80.0
3.5	0.35	6.9	75.0
4.5	0.45	6.9	68.0
5.0	0.50	6.9	65.0
6.5	0.65	6.9	54.5
7.0	0.70	6.9	52.0
8.0	0.80	6.9	43.5

It is obvious that at this dilution, relatively small differences in absorption are produced for successive 0.5 μg (per 10 ml of solution) increases in beryllium content and that for the highest beryllium content under 50 per cent transmission is produced.

The beryllium content covered in this series of determination is 0.1 to 0.8 μg/ml and since in practice much higher concentrations were expected, the following more reasonable range was next investigated, viz. 0.2 to 1.6 μg/ml.

Calibration Curve for solutions having a Total Volume of 10 ml (Containing 0.2 to 1.6 μg Beryllium per ml).

Each solution was examined after standing for 30 min. and gave the results shown (Determination I).

A second set of results was obtained using a separate series of standard solutions prepared in the same way as the first, the same procedure being adopted throughout. The results given under Determination II were obtained.

μg per 5 ml sulution	Beryllium Content μg/ml	% Transmission	
		Determination I	Determination II
0.0	0.0	100	100
1.0	0.2	86.5	88
1.5	0.3	74.5	—
2.0	0.4	66.0	65.5
2.5	0.5	56.5	60.0
3.0	0.6	52.0	52.0
3.5	0.7	44.5	—
4.0	0.8	34.0	34.5
4.5	0.9	—	30.0
5.0	1.0	24.0	25.5
7.0	1.4	8.5	12.0
8.0	1.6	5.0	7.0

The corresponding calibration curve is given in Graph No. 3.

It will be seen that the small arithmetical differences in the transmission values for Determinations I and II are negligible and that for all practical purposes the resulting curves can be considered identical.

A series of twenty determinations for the range 0.2–1.6 μg/ml gave results in which the maximum variations in transmission values were not greater than in the case of the two examples quoted above and the method is therefore considered to be satisfactory within the limits of experimental error.

Stability of the Beryllium—Reagent Complex.

In order to obtain evidence of the stability of the complex formed between beryllium and the reagent, over an extended period of time, series of readings of per cent transmission against time were taken for two individual solutions viz: 5 μg and 2 μg beryllium per 5 ml of solution (i. e. 1 μg and 0.4 μg per ml respectively).

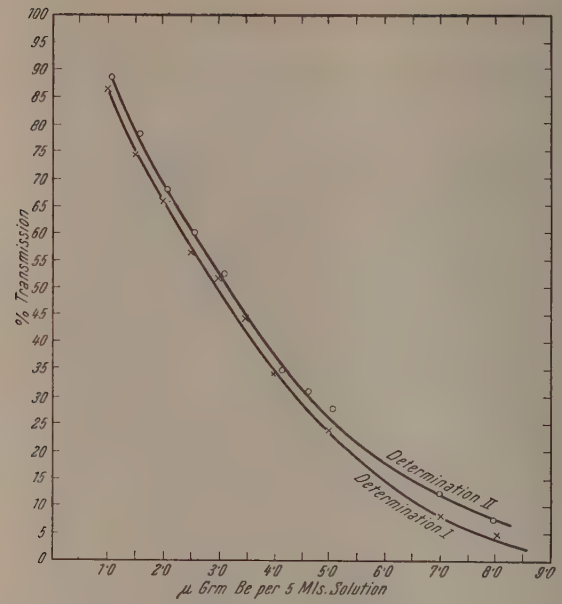


Fig. 3. Calibration Curve. % Transmission vs Beryllium Content. Wavelength 550 mμ, p_H 7.0.

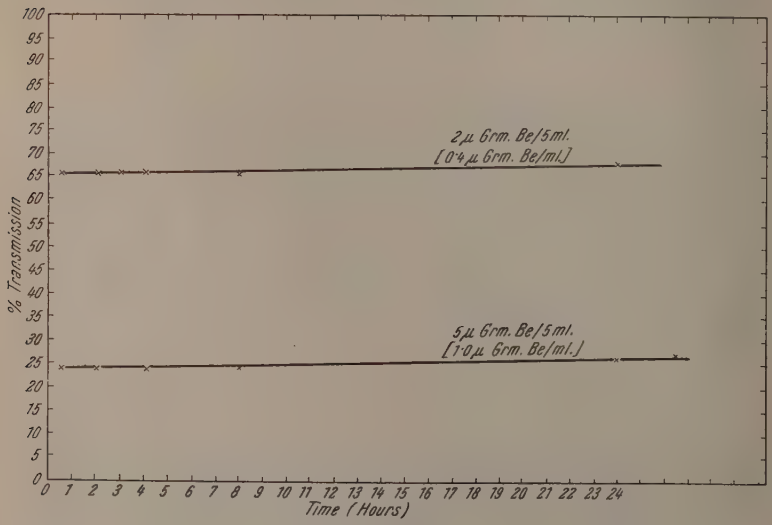


Fig. 4. Stability of Colour Complex: Solochrome Brill. Blue B — Beryllium. p_H 7.0.

Observations were taken after $^1/_2$, 1, 2, 4, 8 and 24 hours and the corresponding graphs plotted. These are shown in Graph No. 4.

It is obvious that very little change occurs even after 24 hours and it may therefore be concluded that the colour produced by beryllium is quite permanent and stable in light absorption properties.

Effect of p_H of the Solution on (a) the Colour of the Reagent and (b) the Colour of the Beryllium—Reagent Complex.

A series of buffer solutions of a non-phosphate type were prepared covering the range p_H 1.09 to p_H 9.2 and 10 ml of each buffer solution were pipetted into Nessler cylinders. 2 ml of the reagent solution (0.2% Aq.) were then added to each cylinder and well mixed by swirling. The colour was observed visually after standing for 20 minutes after which 2 ml of a standard beryllium solution (5 μg/ml) were added to each cylinder and mixed as before.

The resulting colour was observed after standing for further 20 minutes.

The following observations were noted:

pH	Buffer solution	Colour of Reagent solution	Colour of Reagent-Beryllium solution
1.09	Sodium acetate, hydrochloric acid	orange red	cherry-red
1.99	ditto	reddish orange	ditto
3.09	ditto	red	ditto
5.2	ditto	deep red	deep red
7.0	Ammonium acetate	yellow	orange red
9.2	Borax	yellowish-green	orange yellow

All p_H values were checked by a Cambridge p_H-meter.

It is evident from the results that while it is essential to avoid any perceptible acidity in the solutions prepared for determinations by this method, it is less critical to err on the slightly alkaline side of neutrality.

For optimum conditions the aim should be to maintain the p_H of the solution at very nearly 7.0 though a satisfactory range has been found to be 6.8 to 7.0*.

Interference Reactions.

In order to obtain information on possible interfering colour reactions produced by foreign ions, a series of tests was carried out on a semi-quantitative basis, as follows:

* In the solutions of p_H 7.0 or higher, a blue adsorbed film is slowly formed on the cell surface after very prolonged standing e. g. 3 days. This film is easily removed by treatment with dilute (2 N) hydrochloric acid.

A series of solutions (approx. 5 N) of various easily-soluble salts was prepared and 5 drops of each were added to each of a number of stoppered test tubes followed by 2 ml of Ammonium acetate solution (5% Aq.). The contents were thoroughly mixed by inverting the tubes and then 1 ml of the reagent solution (0.2% Aq.) was added to each and the contents were again well mixed.

The tubes and contents were then allowed to stand for 20 min. and the appearance noted as follows:

Cations.

Ion	Present as	Observations
Ag^{+}	Nitrate	No colour change, yellow solution
Pb^{++}	ditto	ditto
Hg^{++}	Chloride	ditto
Cd^{++}	Sulphate	ditto
Mn^{++}	ditto	ditto
Zn^{++}	ditto	ditto
Co^{++}	Nitrate	ditto
Ni^{++}	ditto	Reddish-browm colour
UO_2^{++}	ditto	No colour change, yellow solution
Mg^{++}	Sulphate	ditto
Ba^{++}	Chloride	ditto
Sr^{++}	ditto	ditto
Ca^{++}	Nitrate	ditto
Cu^{++}	Sulphate	Deep blue colour (intense)
Bi^{++}	Nitrate	Precipitates in presence of ammonium acetate
Sn^{++}	Chloride	ditto
Al^{+++}	Potassium aluminium sulphate	Blue-purple colour (slowly precipitates)
Fe^{++}	Ferrous Ammonium Sulphate	Brown-green colour
Fe^{+++}	Ferric ammonium sulphate	Brown-transmitted light, blue-green reflected light
Ti^{+++}	KTi Oxalate	Green precipitate in the presence of ammonium acetate
Sb^{+++}	Chloride	Sb precipitates in the presence of ammonium acetate, no effect on colour. Yellow solution
Ce^{+++}	Ceric Ammonium Nitrate	Brown-green colour developing very slowly
K^{+}	Chloride	No colour change, yellow solution
Na^{+}	ditto	ditto
NH_4^{+}	ditto	ditto

Anions.

Ion	Present as	Observations
CO_3^{--}	$NaHCO_3$	No colour change, yellow solution
SO_4^{--}	Sodium Salt	ditto
Cl^-	ditto	ditto
NO_3^-	ditto	ditto
$Acetate^-$	ditto	ditto
AsO_4^{---}	ditto	ditto
SeO_4^{--}	ditto	ditto
WO_4^{--}	ditto	ditto
PO_4^{---}	NaH_2PO_4	ditto
BO_3^{---}	Boric Acid	ditto

All these tests were carried out in concentrations of the ion investigated far in excess of those to be expected in practice thus accentuating the effect by a very large extent. Visually there appears to be no interference with the beryllium colour reaction by the following elements: silver, lead, mercury(II), cadmium, manganese, zinc, magnesium, barium, strontium, calcium, cobalt, uranium (uranyl), potassium, sodium, ammonium, and all the anions listed.

In any circumstances where foreign ions are known to be present, a "blank" run will serve to determine whether or not a particular combination of ions will affect the light absorbing properties of the coloured complex.

The principal interfering cations which should be absent when carrying out the determination are: copper, bismuth, tin, antimony, aluminium. iron (II and III), nickel and titanium.

Summary.

Satisfactory methods for the determination of macro quantities of beryllium are well known. Methods suitable for the determination of the very small amounts likely to be encountered in air during the various processing operations possess inherent difficulties and have not been fully investigated.

This paper deals with the use of a new organic reagent for the accurate quantitative determination of beryllium within the range 0.2 μg to 1.6 μg beryllium per ml of solution.

The method depends on the spectrophotometric measurement of the coloured complex formed between beryllium and the sodium salt of sulpho-dichloro-hydroxy-dimethyl fuchson di-carboxylic acid (Solochrome Brilliant Blue B, British Colour Index No. 723).

Zusammenfassung.

Für die Bestimmung größerer Mengen von Beryllium sind geeignete Methoden bekannt. Aber Verfahren für die Bestimmung sehr kleiner Mengen, wie sie etwa in der Luft bei verschiedenen technischen Prozessen in Betracht kommen, bieten erhebliche Schwierigkeiten und sind nicht völlig erforscht. Die vorliegende Mitteilung berichtet über die Verwendung eines neuen organischen Reagens für die genaue quantitative Bestimmung von Beryllium in Mengen von 0,2 bis 1,6 μg pro ml Lösung. Das Verfahren beruht auf der spektrophotometrischen Farbmessung des von Beryllium mit Solochrombrilliantblau B gebildeten Komplexes.

Résumé.

On connait bien des méthodes satisfaisantes pour le dosage de macroquantités de béryllium. Les méthodes convenables pour le dosage de très petites quantités susceptibles d'être rencontrées dans l'air durant les opérations de fabrication présentent des difficultés inhérentes et n'ont pas été complètement étudiées. Cette note traite de l'emploi d'un nouveau réactif organique pour le dosage précis du béryllium dans le domaine 0,2 μg à 1,6 μg par ml de solution. La méthode repose sur la spectrophotométrie du complexe coloré formé entre le béryllium et le sel de sodium de l'acide sulfodichlorohydroxydiméthylfuchsone dicarboxylique (Bleu brillant Solochrome B, British Colour Index, N° 723).

Bibliography.

[1] *H. E. Meyer*, Beitr. Klin. Tuberk. **98**, 388 (1942); Chem. Zbl. **1943 I**, 1494.

[2] *H. Wurm* and *H. Rüger*, Beitr. Klin. Tuberk. **98**, 396 (1942); Chem. Zbl. **1943 I**, 1494.

[3] *S. W. Vol'ter*, Farmak. Toksikol. **3**, 73 (1940); Chem. Zbl. **1942 II**, 1937.

[4] *J. Shilen*, *A. E. Galloway* and *J. F. Mellor*, Ind. Med. **13**, 464 (1944).

[5] *Ordstrand*, *Hughes* and *Morris*, Cleveland Clinical Quart. **10**, 10 (1943).

[6] *A. H. Holland*, Beryllium Poisoning. Report Presented at the Fiftieth Annual Meeting of the American Ceramic Society. Bull. Amer. Ceram. Soc. **28**, 330 (1949).

[7] *F. Hyslop*, *E. D. Palmes*, *W. C. Alford*, *A. R. Monaco* and *L. T. Fairhall*, Nat. Inst. Health Bull. **181**, 49 (1943).

[8] *Conciliis*, Foll. Med. — Napoli **25**, 290 (1939).

[9] *W. N. Aldridge* and *H. F. Liddell*, Analyst **73**, 607 (1948).

[10] *R. B. Holden*, *R. Speiser* and *H. L. Johnston*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3897 (1948).

[11] *F. W. Klamperer*, Archives of Industrial Hygiene and occupational Medicine **3**, 625 (1951).

Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Paris, Service d'isotopes, et Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne.

Le spectre d'absorption infrarouge de l'acétate de méthyle perdeutéré.

Par

Mme **Madeleine Corval** et **Jean Lecomte.**

(Reçu le 1er octobre 1954.)

Jusqu'ici, on ne trouve, dans la littérature, aucune mention du spectre infrarouge de l'acétate de méthyle lourd. Néanmoins, suivant une communication personnelle du Dr. *N. Jones* (National Research Council d'Ottawa), ce dernier a enregistré l'absorption de ce composé, en dehors de nous, sans publier ce résultat.

Trois spectrographes *Perkin-Elmer*, l'un à double faisceau, du type 21, équipé avec un prisme de chlorure de sodium et deux à simple faisceau, du modèle 12 C, pourvus respectivement d'un prisme de fluorure de lithium et d'un prisme de bromure de césium ont fourni des spectres corrects du point de vue de la dispersion entre 300 et 4000 cm^{-1} environ.

L'acétate de méthyle-[D_6] a été préparé par estérification directe du méthanol-[D_4] par l'acide acétique-[D_4], en présence de chlorure de sulfuryle, débarrassé des traces de chlore et soigneusement distillé[1]. Il a été examiné, à l'état liquide, en couches variant de 0,10 mm à un film capillaire formé entre deux lamelles sans cales. Nous comparerons son spectre à celui de l'acétate de méthyle «léger», qui a été enregistré antérieurement par l'un de nous et d'autres auteurs[2].

Tableau I. Bandes en cm^{-1}.

Acétate de méthyle deutéré.

Prisme LiF: 3444 (m), 2696 (f), 2620 et 2558 (m), 2257 (F), 2273 (f ?), 2195 (F), 2125 (F), 2064 et 2078 (F), 2018 (aF), 1830 (m), 1791 (ff).

Prisme NaCl: 1931 (f), 1836 (m), 1735 (FF), 1484 (m), 1443 (m), 1415 (m), 1283 (FF), 1175 (aF), 1122 (f), 1091 (F), 1055 (f), 1032 (f), 985 (f ?), 965 (F), 919 (F), 828 (m), 798 (f), 744 (F).

Prisme CsBr: 590 (F), 526 (F), 412 (F).

Acétate de méthyle.

Prisme LiF: 3461 (m), 2993 (F), 2948 (TF), 2844 (mF), 2716 (m), 2677 (ff), 2613 (ff), 2586 (m), 2478 (m), 2410 (af), 2278 (m), 2213 (m), 2176 (f), 2080 (aF), 2015 (m).

Prisme NaCl: 1961 (f), 1888 (aF), 1738 (FF), 1618 (m ?), 1458 (FF), 1369 (FF), 1272 (f), 1237 (FF), 1154 (f), 1042 (FF), 977 (F), 840 (F).

Prisme CsBr: 641 (F), 609 (F), 436 (F).

On sait que lorsque les groupements CH_3 (ou CH_2) et OH se trouvent remplacés par CD_3 (ou CD_2) et OD des modifications considérables apparaissent dans le spectre: les plus faciles à mettre en évidence concernent les vibrations de valence et de déformation de ces groupements. A ce point de vue, il est évident que l'acétate de méthyle soit lourd, soit léger, ne doit pas présenter de bandes caractéristiques de OD ou de OH. Mais on sait que la réaction de saponification est réversible et que l'élimination des traces de l'alcool méthylique, qui sert à préparer l'acétate, demeure un problème difficile. Le spectre infrarouge, en raison de la très forte absorption des groupements OH et OD, se montre apte à mettre en évidence des traces d'alcool. La bande moyenne de l'acétate de méthyle «léger» vers 3460 cm^{-1} représente la vibration de valence bien connue OH (plus ou moins associé) et indique des traces notables d'alcool méthylique (le diagnostic, au moyen d'une forte absorption dans la région de 1027 cm^{-1}, ne peut pas s'effectuer en raison d'un maximum prononcé appartenant à l'acétate de méthyle à 1042 cm^{-1}). La bande correspondant à la vibration de valence OD se décèle dans notre spectre vers 2620 et 2558 cm^{-1}, et indique, ici encore, la présence de l'alcool méthylique lourd. On peut même noter, en passant, l'existence, dans le spectre de l'acétate de méthyle lourd, d'un maximum faible vers 3440 cm^{-1}, qui signale la présence de traces d'alcool méthylique léger. L'alcool méthylique lourd ayant servi à la préparation de notre substance se traduit encore par une bande forte vers 965 cm^{-1}. Contrairement au cas de l'acétate léger, il n'existe ici aucune interférence entre le spectre de l'acétate lourd et celui de l'alcool, de sorte que ce maximum vers 965 cm^{-1} peut servir, avec ceux vers 2600 cm^{-1}, à déceler la présence d'alcool méthylique lourd.

Passant maintenant aux vibrations de valence C—H: 2993, 2948 et 2844 cm^{-1} environ, elles émigrent vers 2195, 2125, 2064 et 2078 cm^{-1}, lorsque les atomes d'hydrogène sont remplacés par le deutérium. Ce résultat, tout à fait classique, permet cependant deux remarques concernant le spectre de l'acétate de méthyle lourd: 1. On observe quatre et même probablement cinq) vibrations C—D, au lieu de trois vibrations C—H. Celles-ci représentent probablement des oscillations confondues. 2. Dans la région des bandes C—H de valence il n'existe que de très

faibles ondulations de la courbe de transmission. Bien que, comme nous venons de l'indiquer, il reste, dans notre substance, un peu d'alcool méthylique, nous pouvons dire qu'il s'agit bien de CD_3OD et non de CH_3OD.

Les bandes bien connues, dues à la déformation des groupements CH_3 (maxima à 1458 et 1369 cm^{-1}), se déplacent, suivant l'habitude, vers de plus basses fréquences et apparaissent aux environs de 1175, 1122 et 1091 cm^{-1}.

Comme l'on pouvait s'y attendre, la très forte bande caractéristique de la liaison C=O n'éprouve que peu de changements (1738 à 1735 cm^{-1}) en passant du produit léger au composé lourd. Elle est d'ailleurs très large et difficilement pointable avec une précision supérieure à $\pm$ 5 cm^{-1}. Un comportement plus instructif résulte de l'examen de la région du maximum très intense vers 1245 cm^{-1} pour l'acétate léger, maximum qui se déplace, au contraire, notablement vers de plus grands nombres d'ondes. On sait qu'il s'agit, en première approximation, d'une vibration concernant surtout la liaison C—O, autant qu'on puisse l'isoler du reste de la molécule. Cette attribution apparaît donc comme correcte car, dans le cas d'une vibration intéressant les atomes d'hydrogène, on constaterait un grand déplacement vers les plus faibles nombres d'ondes, c'est-à-dire exactement dans le sens opposé du déplacement constaté.

Les bandes vers 844 et 979 cm^{-1}, qu'il semble raisonnable d'attribuer à la chaîne carbonée (vibrations C—C) éprouvent, la première une diminution de 100 nombres d'ondes et la deuxième de 60, ce qui semble compatible avec l'augmentation du poids des masses: CD_3 au lieu de CH_3.

Une vibration du type *rocking* du groupement CH_3, qui se trouve correspondre, avec l'acétate de méthyle «léger», à une bande plus forte qu'on ne l'attendrait (en raison de la superposition de la bande caractéristique des alcools primaires apparaissant comme impureté ainsi que nous l'avons dit), vient probablement à 928 cm^{-1} avec le *rocking* des groupements CD_3. On pourrait s'attendre à 2 maxima en raison des 2 vibrations *rocking* CD_3 ou CH_3, mais on n'en observe qu'un probablement à cause de leur proximité.

Il reste maintenant à examiner les vibrations correspondant aux fréquences plus basses. Elles ne présentent aucune difficulté d'identification. Les maxima de 436, 619 et 641 cm^{-1} se déplacent, pour le dérivé lourd, à 412, 526 et 590 cm^{-1}. Pour une chaîne à cinq masses vibrantes, les groupements CH_3 étant considérés comme ponctuels, on attend, en effet, trois vibrations de déformation.

Les interprétations précédentes laissent de côté des bandes faibles qui correspondent à des harmoniques ou à des combinaisons. Ainsi, pour l'acétate lourd, nous avons: 798 ($2 \cdot 412$ cm^{-1}), 1032 ($2 \cdot 526$ cm^{-1}),

1263 ($2 \cdot 641$ cm^{-1}). D'autre part, les bandes, entre 1800 et 2200 cm^{-1}, représentent vraisemblablement des combinaisons entre les vibrations de déformation CD_3 et plusieurs autres vibrations fondamentales.

Les produits étudiés ont été préparés ou purifiés au Laboratoire de Chimie physique et les spectres enregistrés au Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne. Nous remercions M. le Professeur *Cabannes*, membre de l'Institut et M. *Viallard*, Maître de Recherches pour les facilités de travail qui nous ont été fournies.

Résumé.

Les spectres d'absorption infrarouge de l'acétate de méthyle et de l'acétate de méthyle perdeutéré ont été étudiés de 300 à 4000 cm^{-1}. La comparaison des spectres a permis l'attribution certaine des bandes de l'acétate de méthyle, en particulier de la bande observée vers 1245 cm^{-1} qui correspond à une vibration concernant la liaison C—O.

Zusammenfassung.

Die Absorptionsspektren von Methylacetat der Zusammensetzung CH_3COOCH_3 und CD_3COOCD_3 im Infrarot wurden zwischen 300 und 4000 cm^{-1} untersucht. Der Vergleich dieser Spektren führte zur sicheren Zuordnung der Banden des Methylacetats, insbesondere der bei 1245 cm^{-1} gelegenen Bande, die der C—O-Bindung zugehört.

Summary.

The infrared absorption spectra of methyl acetate and the perdeuterated methyl acetate have been studied from 300 to 4000 cm^{-1}. The comparison of the spectra has made it possible to attribute certain of the bands of methyl acetate, in particular the band observed around 1245 cm^{-1}, which corresponds to a vibration involving the C—O bond.

Bibliographie.

[1] *M. Corval*, Bull. soc. chim. France **1954**, 234.

[2] *H. W. Thompson* et *P. Torkington*, J. Chem. Soc. London **1945**, 640; *J. Lecomte*, J. physique Radium **3**, 193 (1942).

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie und dem Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz.

Die Bestimmung kleinster Mengen von Alkoholen in sehr verdünnten wäßrigen Lösungen.

Von

Anton v. Wacek und **Franz Zeisler.**

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 15. Oktober 1954.)

W. Fischer und *A. Schmidt*[1] haben erstmals eine Methode zur Bestimmung von Alkoholen angegeben, die auf der quantitativen Veresterung der niederen Alkohole mit salpetriger Säure zu leicht flüchtigen Alkylnitriten beruht.

Die neutrale oder schwach alkalische Lösung eines Alkohols (und zwar Methyl- bis Amylalkohol) wird mit einer gesättigten Lösung von Kalium- bzw. Natriumnitrit vermischt und im Stickstoffstrom mit Essigsäure versetzt. Durch die freiwerdende salpetrige Säure tritt augenblicklich die Veresterung ein. Die hierbei entstehenden sehr leicht flüchtigen Alkylnitrite werden vom Stickstoffstrom sofort mitgenommen.

Die Ester werden in einer Vorlage mit Hydrogencarbonatlösung gewaschen und in einer zweiten Vorlage von angesäuerter Kaliumjodidlösung verseift. Dabei wird eine äquivalente Menge Jod ausgeschieden.

Die Apparatur wurde später von *R. Skrabal*[2] wesentlich verbessert. Eine weitere Vereinfachung konnten wir durchführen, indem wir zwischen Veresterungsgefäß und Absorptionsvorlage einen Hydrogencarbonatwäscher mit Glasfritte einschalteten und alle drei Vorlagen zur Absorption verwendeten. Dadurch können zwar keine ungesättigten Alkohole erfaßt werden, doch ist die Bestimmung von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängig und es kann der Strömungsmesser weggelassen werden.

Eine quantitative Bestimmung dauert trotzdem mehrere Stunden. Zur Analyse benötigt man eine Menge von mindestens 4 bis 10 mg Alkohol.

Es wurde nun eine neue Apparatur entwickelt, die es gestattet, nach dem gleichen Prinzip auch kleinste Mengen Alkohol (50 μg) in sehr

verdünnten und verunreinigten Lösungen rasch und genau zu bestimmen*. Die Fehlergrenze beträgt $\pm 1\,\mu g$.

Eine Bestimmung dauert etwa 75 Minuten. Der Erfassungsbereich beträgt 50 bis 5000 μg.

1. Aufstellung der Apparatur.

Die Apparatur wird mittels einer Klammer an einem stabilen Doppelstativ befestigt (Abstand der Träger 18 cm). Es werden zunächst sämtliche Hähne mit reiner Vaseline geschmiert, in die entsprechenden Schliffe gepreßt und mit Stahlfedern gesichert.

Man füllt dann den Wäscher (*12*) mit 1,8 ml gesättigter Hydrogencarbonatlösung, indem man mit einer Pipette die Lösung in den Schliff laufen läßt und gleichzeitig am anderen Ende des Wäschers kurz ansaugt. Der Schliff wird gereinigt, gefettet, an die Apparatur angeschlossen und mit Federn gesichert. Auch alle anderen Schliffe werden, bevor man sie miteinander verbindet, mit reiner Vaseline geschmiert.

Dann füllt man 1 g Natriumnitrit (bei Alkoholmengen über 1 mg 2 g Nitrit) in das Veresterungsgefäß (*10*), gibt etwa 0,5 ml Wasser hinzu, und schließt das Gefäß an die Apparatur an, wobei Hahn *II* geschlossen sein muß. Nun füllt man etwa 2 bis 3 g krist. Pyrogallol durch den kleinen Schliff (*b*) in den Wäscher (*9*) und schließt ihn mit dem Ende (*a*) an die Stickstoffzuleitung an. Nachdem man 15 Minuten mit gereinigtem Stickstoff durchgespült hat, nimmt man ihn unter Vermeidung von Luftzutritt ab, taucht das Ende (*a*) in 20%ige Natronlauge und füllt ihn durch schwaches Saugen am Ende (*b*) etwa bis zur Hälfte mit Lauge. Hierauf schließt man sofort wieder an die Apparatur an und leitet Stickstoff in mäßigem Tempo durch. Bei sorgfältiger Arbeit ist die alkalische Pyrogallollösung höchstens schwach gelblich gefärbt. Die Luft in der Apparatur wird dann durch Stickstoff verdrängt, indem man zunächst 10 Minuten lang Stickstoff durch die äußere Rohrleitung spült (Weg *B*). Dann wird der Stickstoff 15 bis 20 Minuten durch die vordere Rohrleitung: Wäscher (*9*) — Einfülltrichter (*11*) — Veresterungsgefäß (*10*) — Hydrogencarbonatwäscher (*12*) geleitet (Weg *A*). Ist die Luft vollkommen verdrängt, so ist die Apparatur arbeitsbereit.

2. Reinigung des Stickstoffs.

Größte Sorgfalt ist der Reinigung des Stickstoffs zuzuwenden. Auch bei Benützung von Bombenstickstoff, der als „Reinst-Stickstoff" bezeichnet war, hatten wir bei der Mikroapparatur anfänglich wiederholt Mißerfolge und erhielten keine konstanten Blindwerte. Erst nach einer

* Die zum Musterschutz angemeldete Apparatur kann samt Zubehör bei der Firma Paul Haack, Wien IX, Garelligasse 4, bezogen werden.

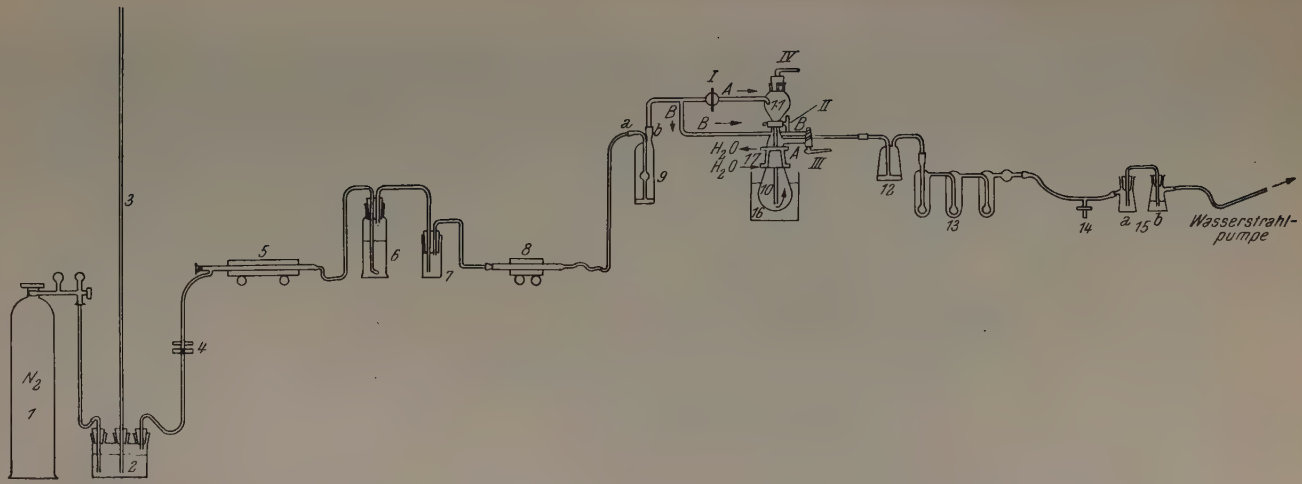


Abb. 1. Mikroapparatur zur Bestimmung kleinster Mengen (50 μ bis 5000 μg) Methanol und Äthanol.

1 Stickstoffbombe
2 *Woulff*sche Flasche, Volumen 2 l
3 Steigrohr; h = 3 m; d = 2,2 cm
4 Quetschhahn; Schlauchleitung aus Paragummi; Lumen = 4 mm
5 Verbrennungsrohr; l = 61 cm; d = 13 mm
6 Waschflasche; v = 600 ml
7 Vorschaltflasche; v = 200 ml
8 Rohr mit Cu-Füllung; l = 50 cm; d = 10 mm
9 Wäscher mit Pyrogallollsg.; h = 9,5 cm, d = 2 cm
10 Veresterungsgefäß; h = 6,5 cm; v = 16 ml
11 Einfülltrichter; v = 16 ml
12 Bicarbonatwäscher; h = 4 cm; d = 2 cm; v = 5—6 ml
13 Absorptionsvorlagen:
klein: h = 6 cm; d = 1,7 cm v = 28 ml
groß: h = 9,5 cm; d = 1,5 cm; v = 32 ml
14 Quetschhahn
15 Vorschaltflaschen; v = 200 ml
Stärke der Rohrleitungen des Apparates:
Außendurchmesser = 6,5 mm; Lumen = 3 mm
16 Glycerinbad
17 Schliffkühlung

zusätzlichen Reinigung, nach der aber dann auch gewöhnlicher Bombenstickstoff verwendet werden konnte, waren diese Schwierigkeiten behoben.

Der Stickstoff wurde von der Bombe in eine etwa 2 l fassende, mit Wasser gefüllte *Woulff*sche Flasche geleitet. Im mittleren Tubus der Flasche befand sich ein Steigrohr von etwa 3 m Höhe und etwa 2,2 cm Durchmesser. Von hier wurde das Gas zuerst durch ein elektrisch geheiztes Verbrennungsrohr geleitet, das mit Kupferoxydstäbchen und Silberwolle, wie es für C-H-Bestimmungen üblich ist, gefüllt war. Diese Vorbehandlung war unerläßlich, weil im Stickstoff offenbar kleinste Spuren anders nicht entfernbarer organischer Substanzen vorhanden waren, die die Bestimmung empfindlich störten.

Vom Verbrennungsrohr wird der Stickstoff in eine Waschflasche (*6*) geführt, die ein Einleitungsrohr mit Glasfritte und eine Lösung von etwa 150 g Pyrogallol in 400 ml 20%iger Natronlauge enthält. In diese Waschflasche wird zuerst festes Pyrogallol eingefüllt, dann etwa 15 Minuten Stickstoff durchgeleitet und schließlich die 20%ige Natronlauge zugegeben. Von der Waschflasche wird der Stickstoff über eine Vorschaltflasche (*7*) in ein elektrisch erhitztes Rohr mit reduziertem Kupfer (*8*) geleitet und dann mit Schlauchleitung bei (*a*) an den Wäscher (*9*) der Apparatur angeschlossen.

3. Die Bestimmung des Blindwertes.

Nachdem die Apparatur betriebsfertig gemacht wurde, wird das Veresterungsgefäß (*10*) mit Hilfe eines Glycerinbades auf 60° C erhitzt. Gleichzeitig wird die Wasserkühlung eingeschaltet und 15 Minuten lang Stickstoff über Weg *A* durch die Apparatur geleitet. (Zweckmäßig ist es, die Zeit zu stoppen.)

Inzwischen werden 0,1 g Kaliumjodid p. a. Merck (bzw. bei Alkoholmengen über 1 mg etwa 1 g Kaliumjodid) eingewogen und in den Schliff des Absorptionsgefäßes (*13*) eingefüllt. Das Absorptionsgefäß wurde in zwei verschiedenen Ausführungsformen verwendet, entsprechend kleineren oder größeren Alkoholmengen. Dann läßt man aus einer Pipette 20 ml (bzw. 22 ml) 0,8-n Schwefelsäure p. a. durch den Schliff einlaufen, saugt gleichzeitig am anderen Ende schwach an und schließt die gefüllte Vorlage an (*12*) an.

Durch Schließen von Hahn *III* wird das Durchleiten von Stickstoff unterbrochen und an das Ableitungsrohr der Vorlage (*13*) eine dünne Schlauchleitung angeschlossen, die über ein T-Rohr (*14*), an dessen offenem Ende sich ein Vakuumschlauch mit Quetschhahn befindet, und zwei Sicherheitsflaschen (*15*) zu einer Wasserstrahlpumpe führt. Unter sehr schwachem Saugen der Pumpe (Quetschhahn fast ganz geöffnet) werden die dann bei der Reaktion entstehenden nitrosen Gase sofort von der Apparatur weggeführt.

Durch Drehung des Hahnes *III* wird nun über Weg *B* 10 Minuten lang Stickstoff in mäßigem Tempo (etwa 2 bis 4 Blasen pro Sekunde) durch die Vorlage geleitet.

Dann werden die Hähne *I* und *II* geschlossen und der Schliffstopfen *IV* herausgenommen. Durch *IV* läßt man für die Blindprobe etwa 3 ml Wasser (bei den Bestimmungen die genau gemessene alkoholhaltige Probe) in den kleinen Trichter (*II*) einlaufen, schließt *IV*, öffnet *I* und *III* und preßt das Wasser mit Stickstoff durch vorsichtiges Öffnen von Hahn *II* in das Veresterungsgefäß. Hahn *II* muß knapp nach Durchlaufen der Flüssigkeit geschlossen werden, damit keine Luftblasen in das Gefäß (*10*) gelangen. Nun schließt man wieder *I* und *II* und leitet den Stickstoff durch Drehen von Hahn *III* wieder über *B*. Dann öffnet man neuerlich *IV*, gibt mit einer Pipette 3 ml über Chrom(VI)-oxyd dest. Eisessig hinzu, verschließt *IV* und sichert mit den Federn.

Inzwischen ist der Stickstoff 10 Minuten lang über *B* durch die Vorlage (*13*) gegangen. Man kontrolliert nochmals die Badtemperatur und dreht dann Hahn *III* so, daß das Veresterungsgefäß (*10*) mit der Vorlage (*13*) verbunden ist. Nun wird Hahn *I* ganz geöffnet und unter vorsichtigem Öffnen von Hahn *II* etwa $^1/_3$ des Eisessigs in das Veresterungsgefäß gepreßt. Unter lebhafter Distickstofftrioxydentwicklung beginnt die Veresterung. Die Gase werden über die Vorlage (*13*) aus der Apparatur in die Pumpe geleitet. Nach Zugabe des ersten Drittels Eisessig wird Hahn *II* geschlossen und Hahn *IV* so gedreht, daß der Stickstoff in mäßigem Tempo durch die Lüftung entweichen kann und dabei die Luft, die noch über dem Eisessig ist, aus dem Trichter (*11*) verdrängt. Dieses Spülen dauert etwa 15 Minuten. In dieser Zeit läßt man den restlichen Eisessig in kleinen Anteilen (je nach Gasentwicklung) in das Veresterungsgefäß fließen, wozu man jedesmal die Lüftung bei *IV* schließt und den Hahn *II* kurz öffnet.

Nach Verdrängung der Luft aus dem Trichter und Verlangsamung der Gasentwicklung schließt man die Lüftung bei *IV* und öffnet vorsichtig Hahn *II*, so daß ein mäßig starker Stickstoffstrom durch das Veresterungsgefäß geleitet wird (2 bis 4 Blasen/Sekunde). Nach weiteren 25 Minuten wird das Glycerinbad entfernt, Hahn *I* und *II* geschlossen und durch Drehen von Hahn *III* der Stickstoff über *B* geführt. Dadurch werden die nitrosen Gase aus (*12*) und (*13*) verdrängt. Nach 10 Minuten kann man die Vorlage (*13*) abnehmen.

Sofort nach Umschalten von Hahn *III* muß aber das Veresterungsgefäß (*10*) abgenommen werden, da in diesem sonst ein Überdruck durch sich noch entwickelnde Gase entsteht. Der Schliff von (*10*) wird gereinigt, mit Leitungswasser gewaschen und mit dest. Wasser nachgespült. Dann öffnet man Hahn *IV*, spült Trichter (*11*) dreimal und spritzt den Veresterungsraum bzw. Kühler einmal von unten mit dest. Wässer aus.

Nach Schließen von Hahn *II* und *IV* kann sofort ein neues, mit Nitrit gefülltes Veresterungsgefäß für die nächste Analyse angeschlossen werden.

Von der inzwischen abnahmebereiten Vorlage (*13*) wird, ohne den Stickstoffstrom zu drosseln, die Schlauchleitung entfernt, die Vorlage von der Apparatur gelöst, der Schliff gereinigt und bis zur Titration mit Zellstoff verschlossen.

Bei mehreren hintereinander auszuführenden Analysen führt man die Titration am besten während der Stickstoffdurchspülung der für die nächste Analyse vorbereiteten Apparatur aus, wodurch viel Zeit erspart wird. Man nimmt den Wäscher (*12*) ab, saugt mit der Wasserstrahlpumpe einige Male Leitungswasser und schließlich dest. Wasser durch, füllt ihn neuerlich mit gesättigter Hydrogencarbonatlösung und schließt ihn, wie eingangs beschrieben, wieder an die Apparatur an. (Noch bequemer ist es, zwei austauschbare Wäscher abwechselnd zu benützen.) Man heizt nun das Glycerinbad wieder an und beginnt mit der Stickstoffspülung für die nächste Analyse.

Für die Titration wird der Inhalt der Vorlage in ein ausgedämpftes Kölbchen aus Geräteglas (100 ml, bzw. bei größeren Einwaagen 300 ml) ausgeblasen. Zur Spülung werden einmal alle drei Schenkel der Vorlage, ein zweites Mal nur ein Schenkel mit dest. Wasser gefüllt und jedesmal ausgeblasen. Man erhält so insgesamt nicht mehr als ungefähr 50 ml Titrationslösung. Das Ausspülen der englumigen Vorlage geht am besten, wenn man auf die Spitze einer Spritzflasche einen dünnen Gummischlauch aufzieht und die Spitze damit in den Schliff der Vorlage preßt.

Die Titration wurde mit 0,25-n Natriumthiosulfatlösung durchgeführt. Als Indikator wurden 3 Tropfen einer 1%igen Stärkelösung zugegeben. Bei Alkoholmengen von 50 bis 500 μg wurde eine Mikrobürette nach *Gorbach*[3] von insgesamt 0,2 ml Fassungsraum und einer Unterteilung in 0,001 ml verwendet. Der Endpunkt der Titration ist infolge der schwachen Färbung unmittelbar vor dem Umschlag nur dann scharf zu erkennen, wenn man das Titrationsgefäß bei auffallendem Licht gegen einen weißen Hintergrund von der Seite betrachtet*. Bei 4000 bis 5000 μg Alkohol titrierten wir aus einer 10-ml-Bürette, die in 0,05 ml unterteilt war.

Der Blindwert hängt weitgehend von der Reinheit der verwendeten Reagenzien, insbesondere der des Stickstoffs, des Kaliumjodids und der Schwefelsäure ab und soll bei Titrationen mit der Mikrobürette nicht mehr als 10 bis 15 μl, bei der 10-ml-Bürette 0,03 bis 0,05 ml betragen. Untereinander sollen die Werte nur um etwa 1 ml differieren.

Auf eine Fehlerquelle sei noch hingewiesen, die sich dadurch bemerkbar macht, daß trotz Anwendung reinster Chemikalien ein sehr schnelles Nach-

* Für das Erkennen des Endpunktes hat sich auch das Rücktitrieren mit gestellter Kaliumbijodatlösung bis zur ersten Blaufärbung sehr gut bewährt. (Privatmitteilung von Dr. *R. Kretz*, Universität Graz, Institut für organische Chemie.)

bläuen der titrierten Lösung stattfindet. Dies ist dann der Fall, wenn die Vorlage vor der Abnahme zu kurz oder zu wenig intensiv mit Stickstoff durchgespült wurde, so daß noch Spuren nitroser Gase darin enthalten waren.

4. Die Alkoholbestimmung.

Die Testlösungen für die Alkoholbestimmungen wurden so hergestellt, daß 60 mg (bzw. für größere Alkoholmengen 1,4 g) m-Nitro-benzoesäure-methyl- bzw. -äthylester abgewogen und in einen 200-ml-Maßkolben eingefüllt wurden. Nach Zugabe von 10 ml einer 20%igen Natronlauge wurde über einer sehr kleinen Flamme unter Kühlung des Kolbenhalses erhitzt. Nach dem völligen Lösen des Esters wurde der Kolben abgekühlt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Mittelst 1- und 2-ml-Präzisionspipetten wurden daraus aliquote Anteile als Testproben entnommen. Die Alkoholbestimmung wird sonst genau so wie die bereits ausführlich beschriebene Blindwertbestimmung durchgeführt.

Tabelle 1. Analysenergebnisse bei Bestimmung kleinster Mengen (50 bis 5000 μg) Methanol und Äthanol.

	Berechnete Einwaage CH_3OH in μg	Gefunden in μg	Fehlbetrag in μg	Gefunden % der berechneten Menge
1	51,76	50,80	— 0,96	98,16
2	51,76	51,40	— 0,32	99,32
3	51,76	51,70	— 0,06	99,90
4*	51,76	49,74	— 2,02	96,10
5*	51,76	49,74	— 2,02	96,10
6	52,03	51,08	— 0,95	98,18
7	52,03	51,82	— 0,21	99,60
8	52,03	52,66	+ 0,63	101,20
9	53,52	52,93	— 0,59	98,90
10	53,52	53,69	+ 0,17	100,30
11	53,52	53,97	+ 0,45	100,80
12	104,06	103,30	— 0,76	99,27
13	104,06	104,00	— 0,06	99,94
14	4918,00	4889,00	— 29,00	99,41
15	4918,00	4946,00	+ 28,00	100,60
16	4918,00	4946,00	+ 28,00	100,60
17	4688,00	4686,00	— 2,00	99,96
18	4734,00	4772,00	+ 38,00	100,80
	C_2H_5OH in μg			
19	49,35	49,33	— 0,02	99,95
20	49,58	49,77	+ 0,19	100,40
21	100,96	100,70	— 0,26	99,75

* Diese Bestimmungen wurden in Gegenwart von 790 μg Aceton durchgeführt.

Zum Schluß seien nochmals die Zeiten zusammengefaßt, die für die einzelnen Teiloperationen und für die Gesamtbestimmung benötigt werden:

15 Minuten Spülen mit Stickstoff über Weg *A*, 10 Minuten über Weg *B*, 40 Minuten Veresterung und Übertreiben des Alkylnitrits, 10 Minuten Durchspülung der Absorptionsvorlage (*13*) über Weg *B*; insgesamt also ungefähr 75 Minuten.

Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt bei Alkoholkonzentrationen in wäßrigen Lösungen von 1 : 20000 bei 50 μg $\pm$ 1 μg, bei 100 μg $\pm$ 1 μg, bei 4000 bis 5000 μg $\pm$ 40 bis 50 μg.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der in weiten Grenzen wechselnden Einwaagen angeführt.

Zusammenfassung.

Es wird eine Apparatur zur Bestimmung kleinster Mengen (50 bis 5000 μg) Methyl- und Äthylalkohol in wäßrigen Lösungen bei Verdünnung bis 1 : 20000 und deren Handhabung beschrieben.

Summary.

A description is given of an apparatus for the determination of very small quantities (50 5000 μg) of methyl and ethyl alcohol in water solution at dilutions as great as 1 : 20000. Directions are given for using the apparatus.

Résumé.

On décrit un appareil pour le dosage de très petites quantités (50 –5000 μg) d'alcool méthylique et d'alcool éthylique en solutions aqueuses pour des dilutions allant jusqu'à 1 : 20000, ainsi que son fonctionnement.

Literatur.

[1] *W. Fischer* und *A. Schmidt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 693 (1924); **59**, 679 (1926).

[2] *R. Skrabal*, Z. analyt. Chem. **119**, 222 (1940).

[3] *G. Gorbach*, Chem. Fabrik **14**, 390 (1941).

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der Universität Graz.

Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. XIII.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Aluminium.

Von

H. Flaschka und **H. Abdine.**

(Eingelangt am 18. Oktober 1954.)

Die komplexometrische Titration des Aluminiums stößt auf Schwierigkeiten, obwohl der Aluminiumkomplex der Äthylendiamintetraessigsäure mit einem $\log K = 16{,}13$[1] wesentlich stabiler ist, als der manch eines sehr einfach zu titrierenden Metalles. Das Aluminium neigt sehr stark zur Bildung von Hydroxokomplexen[2], was bereits bei der Aluminiumbestimmung mit dem Endpunkt durch p_H-Effekte eine besondere Methodik erforderlich machte. Außerdem wird das Aluminiumkomplexonat schon in relativ schwach alkalischem Medium stark aufgelockert, wobei es zur Fällung von Aluminiumhydroxyd oder zur Bildung von Aluminat kommt, insbesondere dann, wenn sich der Minderung der Stabilität noch die verdrängende Wirkung anderer in der Lösung vorhandener Metallionen überlagert. Weiters wirkt erschwerend, daß sich die Bildung der verschiedenen Aluminiumkomplexonate in nur sehr langsamer Reaktion vollzieht.

Ein Kapitel für sich ist die Indikatorfrage. Es gibt wohl eine Reihe von Farbreaktionen auf Aluminium, wobei es aber nicht zur Bildung eines gefärbten Komplexes, sondern nur zur Entstehung von Farblacken kommt. Diese reagieren, wenn überhaupt, mit Komplexon nur so langsam, daß eine Endpunktsanzeige damit unmöglich wird. Man ist daher nach dem derzeitigen Stand der Forschung auf eine indirekte Indikation nach dem Verfahren der Rücktitration angewiesen. Aber auch hierbei treten Komplikationen auf, da die bei komplexometrischen Titrationen verwendeten Indikatoren ebenfalls kaum verwendbar sind. Entweder sprechen diese Indikatoren nur bei p_H-Werten an, bei denen das zur Rücktitration verwendete Metallion stärkere Komplexonate bildet als das Aluminium,

wie z. B. Kupfer und Nickel neben Murexid, oder aber das Aluminium wird an den Indikator stärker als an das Komplexon gebunden, wie im Falle von Eriochromschwarz T und Brenzcatechinviolett.

Deshalb arbeiteten *Přibil*, *Koudela* und *Matyska*[3] auch eine komplexometrische Aluminiumtitration aus, bei der ein Komplexonüberschuß mit Eisen(3)chloridlösung unter potentiometrischer Endpunktsanzeige rückgemessen wird. Die Resultate sind vorzüglich, die Methode ist jedoch zeitraubend, so daß der Wunsch nach Schaffung eines Verfahrens mit visueller Anzeige offen blieb.

Trotz der Bildung eines Farbstoffkomplexes, der stabiler ist als das Komplexonat, läßt sich Aluminium bestimmen, indem ein Komplexonüberschuß mit Zinkmaßlösung gegen Eriochromschwarz T zurücktitriert wird. Die Methode stammt von *Přibil* und Mitarbeitern[4], die sich die oben erwähnte Reaktionträgheit bei der Bildung des Aluminiumkomplexonates zunutze machten. Man versetzt die schwach saure Aluminiumlösung mit einem Komplexonüberschuß und titriert nach Zugabe von Ammoniak auf p_H etwa 10 *sofort* (!!) und *rasch* mit Zinksalzmaßlösung gegen Eriochromschwarz T zurück. Der Endpunkt, gekennzeichnet durch den Umschlag von blau nach rot, muß rasch erreicht werden, denn er ist nach kurzem Bestehen irreversibel, da sich bereits der gleichfalls rote Aluminiumkomplex des Indikators gebildet hat. Man erhält nur bei schneller Durchführung und guter Übung im Handhaben der Methode brauchbare Resultate.

Wesentlich einfacher gestaltet sich die Bestimmung, wenn man zur Rücktitration des Komplexonüberschusses Thoriumnitratlösung und Alizarin S als Indikator verwendet, was aber in der Praxis bei Serienanalysen nicht ganz einfach ist. Die Mikrobestimmung des Aluminiums nach diesem Verfahren wird in phthalatgepufferter heißer Lösung durchgeführt[5] und liefert bei beliebig oft umkehrbarem Umschlag sehr gute Werte, die mit dem stöchiometrischen Faktor erhalten werden. *Ter Haar* und *Bazen*[6] verwenden die Rücktitration mit Thorium für die Makrobestimmung des Aluminiums, arbeiten in der Kälte und müssen daher, um eine rasche Gleichgewichtseinstellung zu erzielen, einen tieferen p_H-Wert einstellen. Hierbei finden die Autoren stets Unterwerte in der Größe von etwa 1 bis 2%, wenn mit dem stöchiometrischen Faktor gearbeitet wird. Stellt man die Komplexonlösung jedoch gegen eine Aluminiumlösung ein, so werden vorzügliche Ergebnisse erzielt. Es war vorderhand nicht entschieden, ob diese bemerkenswerte Diskrepanz zwischen Makro- und Mikroverfahren auf den Unterschied in der Temperatur oder die p_H-Werte oder etwa auf beide Faktoren zurückzuführen ist.

Milner und *Woodhead*[7] erprobten das Verfahren von *Přibil* und Mitarbeitern (l. c.) unter Verwendung visueller Indikation. Ein zur schwach sauren Aluminiumlösung zugesetzter Komplexonüberschuß wird

nach Abpuffern auf p_H 6,5 mit Eisen(3)chloridlösung gegen Salicylsäure zurücktitriert. Auch diese Autoren erhielten zuerst Unterwerte, da in der Kälte gearbeitet werden mußte. Eine Titration in der Hitze, wie sie wegen der langsamen Bildung des Eisenkomplexonates[8] an sich vorzuschreiben wäre, verbietet sich in diesem Falle, da dann die Verdrängung des Aluminiums durch das Eisen aus dem Komplexonkomplex zu sehr beschleunigt wird. Man vergleiche zu diesem Problem die reaktionskinetischen Überlegungen von *Přibil* (l. c.).

Milner und *Woodhead* fanden, daß an den Unterwerten eine unvollständige Bildung des Aluminiumkomplexonates schuld ist. Versetzt man die Aluminiumlösung mit Komplexonüberschuß, bringt dann auf neutral gegen Methylrot und kocht 2 Minuten, so ergibt die Rücktitration nach dem Abkühlen den erwarteten genauen Wert. Damit wäre auch die oben erwähnte Diskrepanz zwischen Makro- und Mikrotitration bei der Rücktitration mit Thorium zu erklären.

Es lassen sich jedoch auch ohne vorheriges Aufkochen korrekte Resultate erhalten, wenn man einen genügenden Komplexonüberschuß verwendet und die Neutralisation unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen durchführt. Zumindest gilt dies für die Rücktitration mit Zink. Bei beiden Methoden ist aber die Überführung in das Komplexonat der wesentliche Punkt.

Wie *Flaschka* und *Franschitz*[9] zeigen, soll nicht höher als auf ein p_H von 1 bis maximal 2 eingestellt werden. Das Titrations-p_H wird dann durch Zugabe genügender Mengen von Puffer eingestellt. Geht man bei der Neutralisation höher, so wird anscheinend an den Einfallstellen des Ammoniaks eine örtliche Überalkalisierung erzeugt, die trotz Anwesenheit von Komplexon zur Ausscheidung von kolloidalem Aluminiumhydroxyd führt, das nur mehr sehr schwer durch die noch vorhandene Säure oder auch durch Komplexon wieder in Lösung gebracht wird. Bei unvorsichtigem Arbeiten tritt manchmal sogar eine Trübung auf, die dann selbst durch Kochen nicht mehr zum Verschwinden gebracht werden kann. Die hohe Resistenz solcher Hydroxyd- oder Oxysalzausscheidungen gegen Komplexon ist auch bei anderen Metallen, z. B. Eisen und Wismut, bekannt.

Wir suchten nach einer anderen Endpunktsanzeige und erprobten das Redoxsystem nach *Brown* und *Hayes*[10], das die Titration in noch stärker saurem Gebiete gestattet; dies bietet den großen Vorteil, daß durch Erdalkalien kaum eine Störung zu befürchten ist.

Eine Lösung, die den von *Belcher* und Mitarbeitern[11] entwickelten Redoxindikator 3,3′-Dimethylnaphthidin neben Ferri- und Ferrocyanid enthält, ist leicht gelb gefärbt. Versetzt man die Lösung mit einer kleinen Menge Zinksalz, so wird das Ferrocyanid gefällt, das Redoxpotential steigt an und der Indikator wird zu einer intensiv violett gefärbten

Verbindung oxydiert. *Brown* und *Hayes* fanden nun, daß das Zinkferrocyanid nach Komplexonzugabe unter Bildung von Zinkkomplexonat aufgelöst und durch das freiwerdende Ferrocyanid das Potential gesenkt wird. Die damit Hand in Hand gehende Entfärbung des Indikators ermöglichte den Autoren die Anzeige des Titrationsendes bei einer komplexometrischen Zinkbestimmung.

Die Reaktion zwischen Komplexon und dem gefällten Zinkferrocyanid tritt verständlicherweise nur sehr langsam ein, so daß besonders gegen Ende der Titration nur in äußerst langsamer Tropfenfolge gearbeitet werden kann. Wir fanden, daß bei *Mikro*titrationen die Entfärbung nur mit einem, wenn auch kleinen, so doch ins Gewicht fallenden Überschuß von Komplexon erreicht werden kann. Dieser Überschuß ist stark von der Temperatur, dem Endvolumen der Flüssigkeit und dem Alterungsgrad des Zinkferrocyanides abhängig.

Die umgekehrte Titration, das heißt die Titration eines Komplexonüberschusses mit Zinksalzlösung ergibt einen viel rascheren Umschlag. Außerdem fallen hierbei verschiedene sonstige Störungen weg. Bei der direkten Titration von Zink mit Komplexon stören geringste Kupferspuren[9], die mit dem Ferrocyanid eine Verbindung ergeben, die mit Komplexon nicht mehr reagiert. Bei der Rücktitration ist das Kupfer jedoch so fest im Komplexonat verankert, daß keine Störung auftritt. Ähnliches gilt für Eisen.

Mit Hilfe dieses Indikatorsystems lassen sich, wie schon veröffentlicht wurde, Zink[10] und Gallium[12] und eine Reihe weiterer Metalle[9] titrieren. Auch für Aluminium ist damit eine einfache Titration zugänglich geworden.

Allerdings bedeutet die Rücktitration mit Zinksalzlösung auf Violett, daß im Endpunkt zur Ausfällung des Ferrocyanides ein kleiner Zinküberschuß vorhanden ist. Dieser steht jedoch in konstanter Proportion zum Titrationsvolumen und kann als Indikatorkorrektur in Rechnung gestellt werden.

Lösungen und Reagenzien.

1. *Komplexon, 0,0100-m:* 3,723 g Komplexon III wurden in bidestilliertem Wasser zu 1 l gelöst.

2. *Zinkchlorid, 0,01-m:* Die Lösung wurde durch Einwaage bereitet und gegen Komplexon gestellt[8] (Eriochromschwarz T als Indikator).

3. *Aluminiumsalzlösung:* Aluminiumfolie, 99,99%ig, wurde in konz. Salzsäure, die etwas Salpetersäure enthielt, gelöst, die überschüssige Säure weitgehend verdampft und dann zu definiertem Volumen aufgefüllt. Der Gehalt wurde aus der Einwaage berechnet. Es wurde auch eine Kaliumalaunlösung durch Einwaage hergestellt.

4. *3,3'-Dimethylnaphthidin*, 1% in Eisessig.

5. *Ferricyanid*, 0,1% in Wasser. Täglich frisch zu bereiten. Der Gehalt an Ferrocyanid genügt für das Funktionieren des Indikators (0,005%).

6. *Puffer*, $p_H = 5$: 27 g krist. Natriumacetat p. a. und 60 ml 1-n Salzsäure werden mit Wasser zu 1 l gelöst.

7. *Verd. Ammoniak.*

8. *Methylrot*, 0,01% in Äthanol.

9. *Calcium-* und *Magnesiumchloridlösungen* bekannten Gehaltes.

Arbeitsvorschrift.

A. Man versetzt die schwach saure Probelösung mit Komplexon im Überschuß, neutralisiert gegen eine Spur Methylrot und setzt je 50 ml Flüssigkeit 5 ml Puffer zu. Dann erhitzt man zum Sieden, erhält zirka 1 bis 2 Minuten am Kochen und kühlt unter der Wasserleitung ab. Nach Zugabe von je ein Tropfen Naphthidin- und Ferricyanidlösung titriert man mit Zinklösung auf violett. Anschließend bringt man mit einigen Tropfen Komplexonlösung auf gelb und titriert mit Zink erneut auf violett. Dies wiederholt man zwei- bis dreimal und nimmt zur Berechnung das Mittel aus drei bis vier Ablesungen.

B. Die Aluminiumsalzlösung wird mit verd. Ammoniak auf ein p_H von etwa 1 bis höchstens 2 gebracht, dann mit einem Komplexonüberschuß von mindestens 30% und mit 10 ml Puffer je 50 ml Titrationsflüssigkeit versetzt. Dann gibt man Indikator zu und titriert ohne zu Erhitzen wie unter A beschrieben.

Berechnung:

$$[V_k \cdot N_k - (V_z - I) \cdot N_z] \cdot 26{,}97 = \text{mg Al},$$

worin V_k und V_z die verbrauchten ml Komplexon- bzw. Zinklösung und N_k sowie N_z die entsprechenden Molaritäten sind. I ist die Indikatorkorrektur. Diese beträgt bei einem Titrationsvolumen von etwa 30 ml 0,05, bei 30 bis 80 ml 0,08 und bei 80 bis 150 ml 0,12 ml 0,01-m Zinklösung.

Diese Zahlen können nur einen groben Anhalt bieten, da die Korrektur von der Intensität der Endfärbung abhängt, die eingestellt wird. Man ermittelt am besten die Indikatorkorrektur für die eigene Endfärbung selbst, indem man vorgelegte Komplexonmengen bei verschiedenem Titrationsvolumen mit Zink gegen Naphthidin-ferricyanid titriert und diesen Verbrauch gegen den aus der Titerstellung gegen Eriochromschwarz T errechneten Sollverbrauch in Rechnung setzt.

Die Titration der Summe Eisen + Aluminium bzw. die Titration neben Calcium und Magnesium verläuft genau wie die des Aluminiums allein. Bei hohen Gehalten an Erdalkalien muß nach Vorschrift A gearbeitet werden. Die Titration des Eisens in einem aliquoten Teil der Probe ermöglicht die Bestimmung des Aluminiums aus der Differenz.

Wie aus den Tabellen zu ersehen ist, liegen die Fehler der Methode, wenn man von einigen unvermeidlichen Fehlanalysen absieht, innerhalb

der üblichen Fehlergrenzen von ± 0,02 bis 0,03 ml 0,01-m Maßlösung. Verwendet wurden 10-ml-Büretten mit $^1/_{50}$-Teilung.

Tabelle 1. Bestimmung von Aluminium nach Methode B in kalter Lösung.

mg Al			ml 0,01-m Komplexon		
gegeb.	gef.	Δ	berechn.	gef.	Δ
0,262	0,267	+ 0,005	0,97	0,99	+ 0,02
0,275	0,275	± 0,000	1,02	1,02	± 0,00
0,545	0,550	+ 0,005	2,02	2,04	+ 0,02
0,671	0,685	+ 0,014	2,49	2,54	+ 0,05
0,863	0,858	— 0,005	3,20	3,18	— 0,02
1,376	1,382	+ 0,006	5,10	5,12	+ 0,02
1,605	1,605	± 0,000	5,95	5,95	± 0,00
2,047	2,055	+ 0,008	7,59	7,62	+ 0,03
2,565	2,557	— 0,008	9,51	9,48	— 0,03

Tabelle 2. Bestimmung von Aluminium neben Eisen nach Methode A und B. Bei jeder Bestimmung waren 4,00 ml 0,01-m $FeCl_3$-Lösung (= 2,23 mg Fe) anwesend.

mg Al			ml 0,01-m Komplexon		
gegeb.	gef.	Δ	berechn.	gef.	Δ
2,230	2,221	— 0,009	8,27	8,24	— 0,03
1,081	1,081	± 0,000	4,00	4,00	± 0,00
	1,073	— 0,007		3,98	— 0,02
	1,086	+ 0,006		4,03	+ 0,03
0,957	0,949	— 0,008	3,55	3,52	— 0,03
	0,957	± 0,000		3,55	± 0,00
0,798	0,812	+ 0,014	2,96	3,01	+ 0,05

Tabelle 3. Bestimmung von Aluminium neben Calcium und Magnesium.

mg Al			ml 0,01-m Komplexon			Art und Menge Fremdion
gegeb.	gef.	Δ	berechn.	gef.	Δ	
0,774	0,780	+ 0,006	2,87	2,89	+ 0,02	4 mg Ca
0,639	0,636	— 0,003	2,37	2,36	— 0,01	9 mg Mg
0,688	0,680	— 0,008	2,55	2,52	— 0,03	2 mg Ca 5 mg Mg
0,572	0,566	— 0,006	2,12	2,10	— 0,02	8 mg Ca 9 mg Mg
0,550*	0,541	— 0,009	2,04	2,01	— 0,03	8 mg Ca 18 mg Mg

* Nach Methode A sonst alle nach B.

Die Komplexonpräparate überließ uns in dankenswerter Weise die Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz. Herrn Dr. *E. G. Brown*, Liverpool, sind wir für die Überlassung von Naphthidinindikator und für eine interessante Korrespondenz zu dem Thema zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Es wird über die komplexometrische Bestimmung des Aluminiums berichtet und die Theorie der Titration behandelt. Man mißt einen Komplexonüberschuß mit eingestellter Zinkmaßlösung zurück, wobei ein Redoxsystem aus Ferri-ferrocyanid und 3,3′-Dimethylnaphthidin als Indikator verwendet wird. Die Titration wird bei p_H 5 durchgeführt, wo erhebliche Mengen an Calcium und Magnesium keine Störung verursachen. Auch die Summe von Eisen + Aluminium kann auf diesem Wege bestimmt werden. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt $\pm$ 0,02 bis 0,03 ml 0,01-m Maßlösung.

Summary.

A report is given concerning the complexometric determination of aluminum and the theory of the titration is discussed. An excess of complexone is measured by means of standard zinc solution, using as indicator a redox system consisting of ferri-ferrocyanide and 3,3′-dimethylnaphthidine. The titration is conducted at $p_H = 5$, where even considerable amounts of calcium and magnesium do not interfere. The sum of iron + aluminum can also be determined in this way. The accuracy of the determination is $\pm$ 0.02 to 0.03 ml of 0.01 M standard solution.

Résumé.

On fait un rapport sur le titrage complexométrique de l'aluminium et l'on traite de la théorie du titrage. On dose en retour un excès de complexone avec une liqueur titrée de zinc en se servant du système rédox ferri-ferrocyanure et de la diméthyl-3,3′ naphtidine comme indicateur. Le dosage s'effectue à p_H 5 auquel des quantités importantes de calcium et de magnésium ne troublent pas. La somme fer + aluminium peut aussi se déterminer de cette manière. La précision du dosage s'élève à $\pm$ 0,02 —0,03 ml pour une solution 0,01 M.

Literatur.

[1] *G. Schwarzenbach, R. Gut* und *G. Anderegg*, Helv. Chim. Acta **37**, 937 (1954).

[2] *G. Schwarzenbach* und *W. Biedermann*, Helv. Chim. Acta **31**, 459 (1948).

[3] *R. Přibil, Z. Koudela* und *B. Matyska*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs. **16**, 80 (1951).

[4] *R. Přibil, J. Čihalik, J. Doležal, V. Simon* und *J. Zýka*, Die Pharmazie **8**, 561 (1953).

[5] *H. Flaschka, K. ter Haar* und *J. Bazen*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 345.

[6] *K. ter Haar* und *J. Bazen*, Analyt. Chim. Acta **10**, 23 (1954).

[7] *G. W. C. Milner* und *J. L. Woodhead*, Analyst **79**, 363 (1954).

[8] *G. Schwarzenbach* und *H. Flaschka*, „Komplexone" B. Siegfried, Zofingen, Schweiz, 1953.

[9] *H. Flaschka* und *W. Franschitz*, Z. analyt. Chem., im Druck.

[10] *E. G. Brown* und *T. J. Hayes*, Analyt. Chim. Acta **9**, 6 (1953).

[11] *R. Belcher, A. J. Nutten* und *W. I. Stephen*, J. Chem. Soc. London **1951**, 1520.

[12] *H. Flaschka* und *H. Abdine*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 657.

Aus dem Mikro-analytischen Laboratorium der Pharmazeutischen Abteilung der Sandoz A. G., Basel, Schweiz.

Die mikroanalytische Bestimmung von Stickstoff mittels Magnesiumaufschlusses. II*.

Von

W. Schöniger.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 2. November 1954.)

Durch die Verwendung von Magnesium zum reduktiven Aufschluß gelang es, mit *einer* Einwaage sowohl den Schwefel- als auch den Chlor- bzw. Bromgehalt einer organischen Verbindung auf mikroanalytischem Wege zu bestimmen[1]. Bei der Entwicklung dieser Methode wurde bereits die Feststellung gemacht, daß es möglich ist, auch den Gehalt an Stickstoff auf diese Weise zu ermitteln. Diese Beobachtung wurde inzwischen von anderer Seite bestätigt[2]. Magnesium bildet zum Unterschied von den Alkalimetallen mit Stickstoff bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlenstoff nur Magnesiumnitrid. Nach dem Aufschluß der stickstoffhaltigen organischen Substanz unter Luftausschluß wird das entstandene Magnesiumnitrid zersetzt und der entwickelte Ammoniak maßanalytisch bestimmt.

Im folgenden soll nun zunächst die Vorschrift für die mikroanalytische Bestimmung des Stickstoffes nach diesem Prinzip gegeben werden.

Reagenzien.

Magnesium, gepulvert, Merck (Artikel Nr. 5815 gemäß Katalog 1953).

Kohlenstoffdioxyd aus einem *Kipp*schen Apparat bzw. einem *Dewar*schen Gefäß.

Schwefelsäure, p. a., konz., 1 : 3 verd.

---

* Vortrag, gehalten im Rahmen des Symposium on Analytical Chemistry 1954, Birmingham, England.

Natronlauge, 30%ig.
Natriumhydroxydlösung, 0,01-n.
Salzsäure oder *Schwefelsäure*, 0,01-n.
Methylrot, 0,1%ig, methylalkoholisch.
Methylenblau, 0,1%ig, methylalkoholisch.

Apparatives.

Man verwendet die üblichen *Aufschlußröhrchen* aus Jenaer Geräteglas 20 mit einem Innendurchmesser von 6 mm, einer Länge von 80 bis 100 mm und 1 mm Wandstärke.

Röhrchen aus Pyrexglas können für die Stickstoffbestimmung allein verwendet werden. Davon ist jedoch abzuraten, wenn gleichzeitig auch Schwefel bestimmt werden soll, da wir bei Verwendung von Pyrexröhrchen bei der Schwefelbestimmung stets einen Blindwert beobachteten.

Destillationsapparat[3]. Dieser besteht aus einem 1 bis 2 l fassenden Dampfentwickler, der mit einem kurzen Gummischlauch über einen Dreiweghahn mit dem Destillationsgefäß verbunden ist. Dieses Gefäß ist von einem Mantel umgeben, in den der Dampf durch einen seitlichen Ansatz einströmt und das Destillationsgefäß vorwärmt. Dadurch wird eine allzu große Volumenvermehrung des Destillationsgutes vermieden. Der Mantel ist unten mit einem zweiten Ansatzrohr versehen, auf den ein Gummischlauch mit Quetschhahn aufgeschoben ist. Eine elektrische Heizung sowie halbautomatische Wasserzufuhr für den Dampfentwickler können empfohlen werden.

100-ml-Erlenmeyerkölbchen.
2 Mikrobüretten.

Methodik.

Aufschluß: 3 bis 5 mg der zu analysierenden Substanz werden mittels eines langstieligen Wägeröhrchens in das Aufschlußröhrchen eingewogen. Man überschichtet die Einwaage mit einer 3 bis 4 mm hohen Magnesiumschicht und mischt gut durch[1]. Für heftig reagierende Substanzen kann zur Reaktionsverzögerung etwas Magnesiumoxyd zugegeben werden. Dann wird so viel Magnesiumpulver aufgeschichtet, bis eine Gesamthöhe von zirka 40 mm erreicht ist. Zur Verdrängung des Luftstickstoffes wird zweimal mit gepulvertem Trockeneis aufgefüllt. Solange noch festes Kohlendioxyd im Röhrchen ist, wird dieses an seinem oberen Ende zu einer 80 bis 100 mm langen, nicht zu dünnen Kapillare ausgezogen. Sobald alles Kohlendioxyd verdampft ist, wird die Kapillare abgeschmolzen.

Der Aufschluß wird mit einem eigenen Gerät durchgeführt, womit das Röhrchen bei offener Kapillare unter ständigem Drehen unter Luft-

ausschluß erhitzt wird. Zu diesem Zweck wird die Spitze der Kapillare unmittelbar vor dem Aufschluß abgeschnitten und das Röhrchen in die in Abb. 1 gezeigte Anordnung eingesetzt. Unter stetem Drehen erhitzt man zunächst das obere Ende der Magnesiumschicht mit einem Bunsenbrenner zur Rotglut und nähert sich mit dem Brenner innerhalb 5 Minuten dem Boden des Röhrchens. Nach beendetem Aufschluß wird die Kapillare wieder abgeschmolzen. Sind alle Aufschlüsse beendet, so wird mit der Zersetzung und der anschließenden Destillation begonnen.

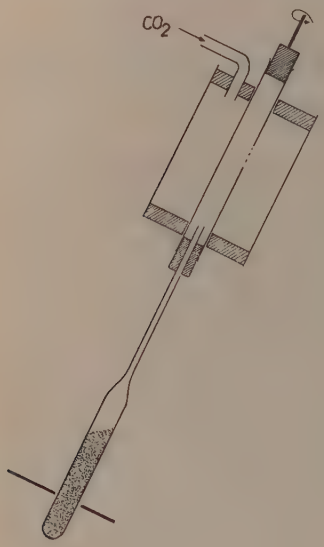


Abb. 1.

Zersetzung und Destillation: Das Röhrchen wird nach dem Anritzen mit einem Glasmesser an zwei Stellen mit einem glühenden Glastropfen gesprengt, ohne daß die Teile auseinander fallen. Man gibt es in einen 100-ml-Erlenmeyerkolben und setzt so viel dest. Wasser zu, daß der Boden des Kölbchens etwa 10 mm hoch bedeckt ist. Nach Zugabe von 2 ml verd. Schwefelsäure wird leicht geschüttelt, wodurch das Röhrchen in drei Teile zerfällt. Ist alles Magnesium aufgelöst, so wird aufgekocht, um allenfalls vorhandenen Schwefelwasserstoff zu entfernen.

Bei heftiger Reaktion ist es empfehlenswert, einige Stückchen Trockeneis in das Kölbchen zu geben. Eine Selbstentzündung des entstehenden Wasserstoffes kann dann nicht stattfinden.

Nach dem Erkalten überführt man den Kölbcheninhalt quantitativ in den Destillationsapparat und spült auch die einzelnen Bruchstücke des Aufschlußröhrchens gut ab.

Nun gibt man in das Vorlagegefäß des Destillationsapparates 9 bis 10 ml 0,01-n Säure, die mit dem Indikatorgemisch versetzt wird, und taucht das Kühlerende in die Säure. In das Destillationsgefäß werden 15 ml 30%iger Natronlauge gegeben und die Wasserdampfdestillation des Ammoniaks durchgeführt. Nach 5 Minuten ist die Destillation beendet. Die nicht verbrauchte 0,01-n Säure wird wie üblich mit 0,01-n Lauge heiß zurücktitriert*.

* Herrn *E. Flury* und Herrn *P. Graf* sei an dieser Stelle für wertvolle experimentelle Mitarbeit bestens gedankt.

Berechnung:

$$\log \% N = (\log \text{ml } 0{,}01\text{-n Säure} + 14638) - \log \text{mg Einwaage}.$$

Tabelle 1.

Verbindung	Einwaage (mg)	% Stickstoff	
		theoretisch	gefunden
Chlordinitrobenzol	3,213	13,83	13,91
	4,841		13,34
	4,070		13,90
Azobenzol	4,347	15,38	15,60
	4,644		15,56
Aminoacetophenon	5,825	10,36	10,20
	6,460		10,30
	4,825		10,63
	5,020		10,41
	5,485		10,67
Picrolonsäure	3,603	21,21	21,38
	3,689		21,19
	5,719		20,75
Mercaptobenzthiazol	6,691	8,38	8,65
	5,719		8,52
6-Methoxytropinbenzilsäureester-brommethylat	6,090	2,94	3,01
	7,640		3,04

Es soll darauf hingewiesen werden, daß die Bedeutung der hier beschriebenen Methode vor allem darin liegt, daß es nunmehr möglich ist, mit *einer* Einwaage von 3 bis 6 mg organischer Substanz bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel, Chlor oder Brom und Stickstoff alle drei Elemente quantitativ zu bestimmen. Dazu wird wie folgt vorgegangen (die Seitenhinweise beziehen sich auf die 1. Mitteilung[1]):

Der Aufschluß der organischen Substanz wird wie oben beschrieben durchgeführt. Danach wird zunächst der Schwefelgehalt nach *Zimmermann* bestimmt (S. 77). Anschließend wird der Halogengehalt ermittelt. Dazu kann nach *Kainz* und *Resch* vorgegangen werden (S. 78), sofern man es nicht vorzieht, die Menge an Chlor bzw. Brom durch coulometrische Titration zu ermitteln. Nach beendeter Titration wird die Lösung quantitativ in den Destillationsapparat übergeführt und der Stickstoffgehalt wie eben angegeben bestimmt.

Herrn Prof. Dr. *A. Stoll* sei auch an dieser Stelle herzlichst dafür gedankt, daß er die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

Zusammenfassung.

Es wird ein Mikroverfahren zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes organischer Substanzen mittels Magnesiumaufschlusses beschrieben. Hierzu wird die organische Substanz unter Luftausschluß mit Magnesiumpulver erhitzt. Dabei wird sämtlicher Stickstoff in Magnesiumnitrid übergeführt. Im Anschluß daran wird sauer zersetzt und eine *Kjeldahl*-Destillation durchgeführt.

Dieses Verfahren ist vor allem im Hinblick auf die Möglichkeit, mit einer Einwaage sowohl den Schwefel- als auch den Chlor- oder Brom- und den Stickstoffgehalt organischer Substanzen zu ermitteln, bedeutungsvoll. Eine genaue Arbeitsvorschrift wird gegeben.

Summary.

A micro procedure is described for the determination of the nitrogen content of organic materials by means of decomposition with magnesium. The organic material is heated with magnesium powder in the absence of air. All the nitrogen is converted to magnesium nitride. The reaction mass is decomposed with acid and then subjected to the *Kjeldahl* procedure.

This procedure is important with reference to the possibility of determining the sulfur as well as the chlorine or bromine and also the nitrogen content of organic substances using a single sample. Exact directions for conducting the procedure are given.

Résumé.

On décrit un microprocédé pour le dosage de l'azote dans les matières organiques en prenant le magnésium comme moyen d'attaque. Pour cela, on chauffe la substance avec de la poudre de magnésium en l'absence d'air. L'azote est transformé en nitrure de magnésium. Enfin, on décompose aux acides et effectue une distillation *Kjeldahl*.

L'intérêt de cette méthode est avant tout sa vaste portée et la possibilité sur *une seule* prise de doser le soufre, le chlore ou le brome à côté de l'azote dans les matières organiques. On donne un mode opératoire précis.

Literatur.

[1] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 74.

[2] *P. N. Fedoseev* und *N. P. Ivasova*, Z. anal. Chim. **7**, 112 (1952) (russ.); referiert in Z. analyt. Chem. **138**, 284 (1953).

[3] *W. Schöniger*, *H. Lieb* und *M. G. El Din Ibrahim*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 96.

Laboratoire de recherches micro-analytiques de l'Ecole nationale supérieure de Chimie. Paris. 5^{0}.

Nouveau dispositif de micro-projection à l'aide d'un microscope.

Par

Roger Dupuis*.

Avec 5 Figures.

(Reçu le 23 novembre 1954.)

Ce nouveau dispositif vient compléter le micro-projecteur à trois objectifs précédemment décrit[1].

Ce n'est pas d'un appareil proprement dit qu'il s'agit, mais bien d'un ensemble de quatre accessoires qui, utilisé conjointement avec un microscope quelconque de modèle courant, en fait un appareil de micro-projection permettant d'obtenir aisément sur l'écran un grossissement de 1500 diamètres.

Ces quatre accessoires sont les suivants:

une boîte à lumière B;
un plateau-support S;
un condensateur spécial C;
un prisme à réflexion totale P.

Boîte à lumière (Fig. 2).

Elle est la même que celle précédemment décrite avec le projecteur polarisant et le micro-projecteur à trois objectifs.

Rappelons, pour mémoire, qu'elle contient un transformateur 110 à 220 V/6 V—10 A, une ampoule 6 V—10 A, un condensateur optique, et qu'elle est surmontée d'une plaque porte-platine. Cette plaque porte-platine vient s'encastrer et se centrer exactement sous le plateau-support S.

* Adresse actuelle: Civry-la-Forêt, par Orvilliers, Seine et Oise, France.

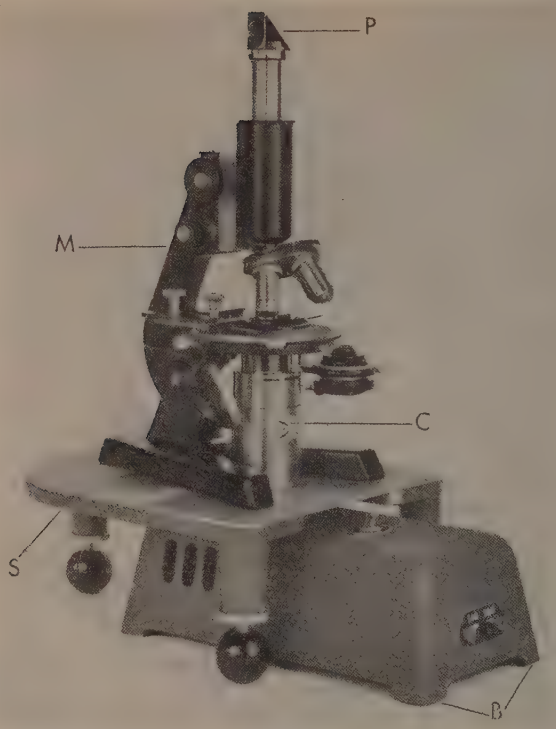


Fig. 1. Vue perspective.
B boîte à lumiere, *S* plateau-support, *C* condensateur spécial, *M* microscope quelconque de modèle courant, *P* prisme à réflexion totale.

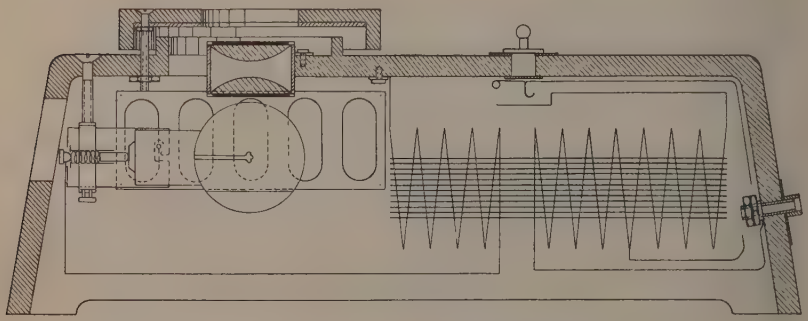


Fig. 2. Boîte à lumière *B*, coupe longitudinale axiale.

Plateau-support (Fig. 3).

Ce plateau a la forme d'un rectangle dont l'un des petits côtés a été remplacé par un demi-cercle. Il est supporté par trois pieds règlables

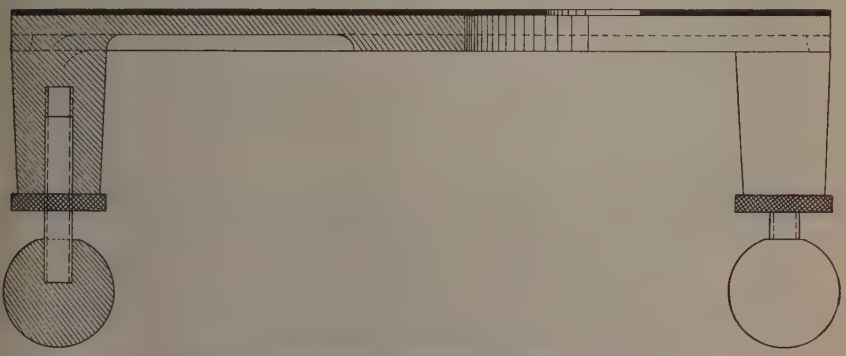


Fig. 3. Plateau-support *S*, coupe selon le plan de symétrie.

en hauteur par vis calantes; l'immobilisation en hauteur de chaque pied est assurée par un contre-écrou molleté. Chacun de ces pieds est terminé à sa base par une boule de gros diamètre, ceci afin de permettre un glissement facile du plateau sur la table qui le supporte.

A la face inférieure du plateau, a été ménagée une cavité dans laquelle vient s'engager et se centrer automatiquement la plaque porte-platine de la boîte à lumière *B*.

Enfin, le plateau-support est percé d'un trou dans lequel viendra s'ajuster la base du condensateur spécial *C*.

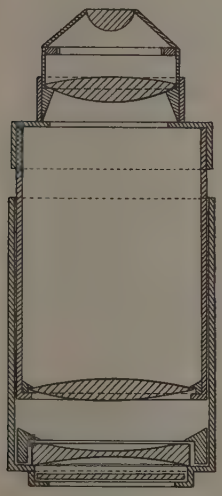


Fig. 4. Condensateur spécial *C*, coupe verticale diamétrale.

Condensateur spécial (Fig. 4).

Cet important accessoire est formé de deux tubes coulissant l'un dans l'autre à frottement doux.

Le tube extérieur et inférieur porte à sa base un verre catathermique au-dessus duquel est assujettie une lentille divergente, dont le rôle est de compenser la convergence donnée au faisceau lumineux par le condensateur de la boîte à lumière.

Le tube intérieur et supérieur porte à sa base une lentille faiblement convergente qui reprendra le faisceau sensiblement parallèle issu de la

lentille divergente et le concentrera sur la première lentille du condensateur d'Abbe qui, lui-même, vient coiffer cet ensemble.

Afin de réduire, autant que possible, le coût de cet accessoire, nous en construisons un modèle ne comportant pas de condensateur d'Abbe: il va sans dire que ce deuxième modèle est utilisable seulement avec les microscopes ayant leur condensateur propre en sous-platine.

Prisme à réflexion totale (Fig. 5).

Ce quatrième et dernier accessoire a déjà été décrit avec les deux précédents appareils de projection.

Rappelons que son hypoténuse est métallisée, et qu'il est fixé dans une monture orientable dans deux plans perpendiculaires, ce qui permet d'avoir un centrage immédiat et parfait de l'image sur l'écran.

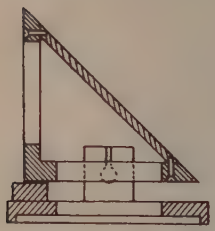


Fig. 5. Prisme à réflexion totale *P* monté, coupe selon le plan de symétrie.

Enfin, ce prisme vient couronner la lentille d'œil de l'oculaire utilisé.

Notre dispositif présente les avantages particuliers suivants:

1° il évite l'achat d'un microscope à ceux qui en possèdent déjà;

2° la définition et la luminosité de l'image seront fonction de la qualité du microscope employé;

3° il rend la microprojection possible avec un appareil très simple, du genre P. C. B.;

4° la platine du microscope utilisé étant toujours horizontale, la projection de préparations extemporanées, en goutte pendante, etc. est des plus aisée;

5° enfin, si nous parvenions à mettre au point une source lumineuse plus intense, il y aurait lieu de changer seulement la boîte à lumière pour obtenir des grossissements plus considérables, et peut-être alors, pour faire de la micro-projection à fort grossissement avec un microscope polarisant.

Utilisation.

La mise en place de notre dispositif est fort simple et son règlage très rapide.

La boîte à lumière *B*, le plateau-support *S*, et le condensateur spécial *C* se centrant automatiquement les uns sur les autres, il y a seulement deux règlages, demandant quelque attention, à effectuer:

1° s'assurer que l'axe optique du microscope *M* coincide exactement avec celui du condensateur spécial *C*;

2° règlage du condensateur spécial *C*, deux cas se présentent:

A. le condensateur spécial est muni d'un condensateur d'Abbe; tirer le tube intérieur-supérieur du condensateur spécial C de façon que le lentille hémisphérique du condensateur d'Abbe vienne très près de la face inférieure de la préparation à projeter;

B. le condensateur spécial ne comporte pas de condensateur d'Abbe; approcher la sous-platine du microscope (condensateur d'Abbe et diaphragme iris) de la préparation à projeter en ayant soin de laisser ouvert en grand le diaphragme iris, tirer alors le tube intérieur-supérieur du condensateur spécial de façon qu'il vienne affleurer la base de la sous-platine du microscope.

Ces règlages doivent être faits, le prisme à réflexion totale P coiffant l'oculaire, en regardant sur l'écran l'intensité et la qualité de la lumière qui y est projetée.

Avec un peu d'habitude, ces règlages se font en quelques secondes.

C'est avec la combinaison optique suivante:

$$\text{objectif} \times 25 \times \text{oculaire} \times 5 = \times 125$$

que nous avons obtenu à trois mètres de distance un grossissement de $\times$ 1500.

Il n'est peut-être pas inutile de rappeler qu'en micro-projection, le grossissement obtenu sur l'écran est le quadruple du produit (objectif $\times$ oculaire) par la distance en mètres, soit:

$$4\ [(\text{objectif} \times \text{oculaire}) \times \text{distance en mètres}]$$

ce qui, dans le cas cité plus haut, donne:

$$4\ [(25 \times 5) \times 3] = \times\ 1500$$

pour une puissance initiale de 60 watts.

Avec cette faible puissance, il serait possible d'obtenir de plus forts grossissements, mais, l'intensité lumineuse devenant trop faible, il ne serait ni sérieux, ni honnête d'en faire état.

Enfin, ce dispositif, pour lequel nous proposons le nom de «Ultra-microprojecteur», permet de passer en quelques secondes de la micro-projection à fort grossissement à la microprojection à grossissements moyen et faible et à la projection en lumière polarisée parallèle et convergente; ceci, en faisant glisser le plateau-support sur la table afin de dégager la plaque porte-platine de la boîte à lumière, et en recourant à l'emploi des platines déjà décrites[1].

Résumé.

On décrit un ensemble simple et robuste, facile à manipuler et à règler, permettant, à l'aide d'un microscope de modèle courant, d'effectuer la microprojection en lumière ordinaire transmise avec un grossissement pouvant atteindre aisément 1500 diamètres.

Zusammenfassung.

Es wird eine einfache, widerstandsfähige und leicht zu handhabende Anordnung beschrieben, die geeignet ist, mit Hilfe eines gewöhnlichen Mikroskopes bei durchfallendem Licht zur Mikroprojektion zu dienen, wobei leicht 1500fache Vergrößerung zu erzielen ist.

Summary.

A description is given of a simple and sturdy apparatus, which is easy to manipulate and regulate, for microprojection in ordinary transmitted light. It readily furnishes a magnification of 1500 diameters in conjunction with a microscope of the usual type.

Literature.

[1] *R. Dupuis*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 421.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium
der Universität Graz.

Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. XIV.

Die Bestimmung einiger seltener Erden.

Von

H. Flaschka.

(Eingelangt am 10. Dezember 1954.)

Auf die Möglichkeit, seltene Erden mit Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon) zu bestimmen, ist schon früh hingewiesen[1, 2] und auch die Komplexkonstanten sind gemessen worden[3, 4]. Praktische Arbeitsvorschriften wurden bisher jedoch nicht detailliert mitgeteilt. Es war daher nicht ohne Interesse, das Problem näher zu studieren, einmal um unsere Kenntnisse über das analytische Verhalten der seltenen Erden zu vermehren, zum anderen aber auch, um die Einsatzmöglichkeiten von Komplexon zu erweitern.

Auf Grund der Komplexkonstanten und des Verhaltens von Lanthan war ohne weiteres zu erwarten, daß man seltene Erden durch Rücktitration eines Komplexonüberschusses mit einer Magnesiumlösung bei p_H 10 und mit Eriochromschwarz T als Indikator würde erfassen können. Es war daher sehr bemerkenswert, daß — wie die Versuche ergaben — bei einem so hohen p_H-Wert die Titration zumindest bei den untersuchten Erden unmöglich ist. Im Endpunkte wirken — abgesehen vom Magnesium — zwei Komplexgleichgewichte gegeneinander, nämlich Erdmetallion-Komplexon und Erdmetallion-Eriochromschwarz T. Beide Gleichgewichte sind p_H-abhängig. Die Verschiebung der Gleichgewichte durch die Änderung der Alkalinität verläuft nun so, daß der Indikatorkomplex mit steigendem p_H-Wert immer stärker wird und an die Stärke des Komplexonkomplexes heranreicht oder in einzelnen Fällen diese sogar übertrifft. Damit bleibt die Lösung rot oder aber der Endpunkt wird äußerst schleppend. Nur bei p_H-Werten unter etwa 9 ist das Erdmetallkomplexonat ausreichend stark, um eine Reaktion mit dem Eriochromschwarz T zu unterbinden. Bei diesem p_H-Wert ist jedoch eine Titration

mit Magnesium kaum mehr einwandfrei durchzuführen. Die Titration gelingt aber gut, wenn man Zink zur Rücktitration verwendet.

Auch die direkte Titration der seltenen Erden ist gegen Eriochromschwarz T möglich, wenn man durch Zugabe von Wein- oder Zitronensäure dafür sorgt, daß ein Ausfallen der Hydroxyde vermieden wird. Diese Komplexe reagieren jedoch nur sehr langsam mit Komplexon oder Eriochromschwarz T, wie es ähnlich bereits für den Tartratkomplex des Indiums[5, 6] festgestellt worden war, so daß man gezwungen ist, in der Siedehitze zu titrieren.

Das Arbeiten mit Eriochromschwarz T setzt ammoniakalisches Milieu voraus und führt dazu, daß anwesende Erdalkalien, insbesondere Calcium, das bei einer Oxalatfällung mitgerissen wird, stören. Auch Spuren davon können bei seltenen Erden mit höherem Atomgewicht größere Fehler verursachen. Deshalb war es interessant, die Titration in schwach saurem Medium durch Rücktitration eines Komplexonüberschusses mit Zinkmaßlösung gegen das Redoxsystem nach *Brown* und *Hayes*[7] als Indikator zu versuchen. Bei dieser Titration, die bei p_H 5 durchgeführt wird, stören Erdalkalien nicht[8]. Diese Art der Bestimmung erwies sich ebenfalls als möglich.

Alle drei erwähnten Arten komplexometrischer Titrationen führen sehr rasch zu einem Resultat, wenn man z. B. die geglühten Oxyde in Säure löst und diese Lösung weiter verarbeitet. Dies legte es nahe, die Auswaage der Oxyde mit dem Ergebnis der Titration zwecks Bestimmung des mittleren Atomgewichtes, wie es zur Überwachung von Anreicherungsprozessen benötigt wird, in Beziehung zu setzen. Das Verfahren ist bedeutend schneller als andere, die z. B. über die Titration der Oxalate oder die Auswaage der Sulfate gehen.

Reagenzien.

0,0100-m Komplexonlösung: 3,722 g bei 60° C getrocknetes Komplexon III der Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz, werden in bidestilliertem Wasser zu 1 l gelöst.

0,01-m Zinksulfatlösung: Die Lösung wird durch direkte Einwaage annähernd hergestellt und ihr genauer Titer gegen Komplexon ermittelt.

Eriochromschwarz-T-Indikator: Eriochromschwarz T wird mit Natriumchlorid p. a. (getrocknet) 1 : 200 innigst verrieben.

Puffer p_H 10: 13,5 g Ammoniumchlorid und 88 ml konz. Ammoniak werden mit dest. Wasser zu 250 ml gelöst*.

---

* Für die Titrationen wird ein geringeres p_H als 10 gebraucht. Es wurde von einem Puffer niederen Wertes abgesehen, da der Puffer p_H 10 für komplexometrische Titrationen üblich ist. Das geeignete p_H läßt sich durch Zugabe von Ammoniumchlorid unschwer einstellen.

Puffer p_H 5: 27,2 g krist. Natriumacetat und 60 ml 1 n-Salzsäure werden zu 1 l gelöst.

Kaliumferricyanid, 1%, in Wasser: Täglich frisch zu bereiten.

3,3'-Dimethylnaphthidin, 1%, in Eisessig (unter Erwärmen lösen).

Ammoniumchlorid, fest.

Zitronensäure.

Seignettesalz.

Lösungen von seltenen Erden wurden durch Auflösen einer gewogenen Menge konstant geglühten Oxydes in Salzsäure bereitet.

Arbeitsvorschrift A (direkte Titration).

Die schwach saure Probelösung wird mit einigen Kristallen Seignettesalz oder Zitronensäure und dann je 50 ml Probe mit 5 ml Puffer, p_H 10, versetzt. Nun gibt man spatelweise festes Ammoniumchlorid zu, bis ein p_H-Wert von zirka 8 bis 9 erhalten wird (p_H-Papier). Nach Zugabe von Eriochromschwarz-T-Indikator bis eine kräftige Rotfärbung erscheint wird zum Sieden erhitzt und mit Komplexon bis zum Farbumschlag nach rein blau titriert. Die Maskierung anwesender Schwermetallionen mit Kaliumcyanid ist möglich.

Arbeitsvorschrift B (Rücktitration mit Zink).

Die schwach saure Probe wird mit einem gemessenen Überschuß an Komplexonmaßlösung versetzt und dann wie unter A beschrieben, auf ein p_H von etwa 8 bis 9 gebracht. Die Lösung wird nach Zugabe von Eriochromschwarz-T-Indikator bis zum Farbumschlag von blau nach rot titriert. Durch Zugabe von Komplexon bringt man wieder auf rein blau. Der Endpunkt kann mehrmals eingependelt werden und man nimmt zur Berechnung das Mittel mehrerer Ablesungen, wodurch sich Tropfen- und Ablesefehler reduzieren lassen. Maskierungen mit Kaliumcyanid können hier nicht durchgeführt werden.

Arbeitsvorschrift C (Redoxtitration).

Die möglichst schwach saure Lösung wird mit einem gemessenen Komplexonüberschuß, je 50 ml Probe mit 5 ml Puffer p_H 5 und je 1 Tropfen Kaliumferricyanid und Naphthidinlösung versetzt. Nun titriert man mit Zinkmaßlösung auf violett, wobei man gegen den Endpunkt zu in langsamer Tropfenfolge arbeitet. Durch Zugabe von etwas Komplexonmaßlösung entfärbt man und titriert erneut auf violett. Zur Berechnung nimmt man das Mittel aus 3 bis 4 Ablesungen. Vom Verbrauch an Zinklösung sind 0,08 ml als Indikatorkorrektur abzuziehen. Die Titration kann auch neben Erdalkalien ohne Störung durchgeführt werden.

Der Berechnung bei allen Titrationen liegt die Tatsache zugrunde, daß die Erdmetallkomplexonate 1 : 1-Komplexe sind.

In der Tabelle 1 sind die Resultate aus einer Reihe von Bestimmungen bei jenen seltenen Erden, die uns zur Verfügung standen, mitgeteilt. Da bei allen Titrationsarten mit einem Tropfenfehler von etwa $\pm$ 0,01 bis 0,02 ml im Durchschnitt zu rechnen ist, sind die Fehlergrenzen überall die gleichen, so daß von einer näheren Bezeichnung der verwendeten Arbeitsvorschrift Abstand genommen wurde. Die Größe des absoluten Fehlers in mg hängt naturgemäß von der Größe des Atomgewichtes des titrierten Metalles ab.

Tabelle 1. Bestimmung einiger seltener Erden durch komplexometrische Titration.

mg Metall vorgelegt	gefunden	Δ µg	mg Metall vorgelegt	gefunden	Δ µg
	Yttrium			Praseodym	
1,169	1,164	— 5	2,216	2,226	+ 10
	1,173	+ 4		2,213	— 3
1,948	1,930	— 18		2,199	— 17
	1,952	+ 4	3,324	3,310	— 14
	1,935	— 13		3,320	— 4
3,118	3,124	+ 6		3,348	+ 24
3,897	3,880	— 17	5,540	5,534	— 6
5,844	5,820	— 24		5,561	+ 21
9,74	9,750	+ 10		5,534	— 6
	Samarium			Gadolinium	
2,962	2,984	+ 22	2,916	2,917	+ 1
	2,953	— 9		2,923	+ 7
	2,969	+ 7	4,374	4,372	— 2
4,443	4,468	+ 25		4,360	— 14
	4,452	+ 9		4,390	+ 16
	4,469	+ 26	7,290	7,270	— 20
7,405	7,407	+ 2		7,300	+ 10
	7,392	— 13		7,318	+ 28
	7,421	+ 16			

Für Yttrium wurde auch die Durchführung der Bestimmung des mittleren Atomgewichtes erprobt. Dieses wurde nach der Formel berechnet:

$$A = \frac{100\,G}{V} - 24.$$

Hierin bedeutet A das Atomgewicht, G die Auswaage des Oxyds in mg und V die verbrauchte Menge an 0,0100-m Komplexon in ml.

In einem Versuch betrug $G = 12{,}37$ mg und $V = 10{,}97$ ml. Danach ergibt sich $A = 88{,}8$ gegenüber dem theoretischen Wert von 88,92; somit ein Fehler von $-0{,}13\%$.

Herr Dr. *E. G. Brown*, Liverpool, überließ uns das 3,3′-Dimethylnaphthidin und die Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz, die Komplexonpräparate. Präparate von seltenen Erden stellte Herr Dr. *F. Zemek*, Graz, zur Verfügung. Den Genannten sei auch hier für die Unterstützung der Arbeit herzlichst gedankt.

Zusammenfassung.

Es wird über die komplexometrische Titration einiger seltener Erden berichtet. Drei verschiedene Titrationsverfahren werden mitgeteilt. 1. Direkte Titration bei p_H 8 bis 9 in der Siedehitze neben Wein- oder Zitronensäure gegen Eriochromschwarz T als Indikator; 2. Rücktitration eines Komplexonüberschusses mit Zinkmaßlösung bei p_H 8 bis 9 gegen Eriochromschwarz T in der Kälte; 3. Rücktitration eines Komplexonüberschusses bei p_H 5 mit Zinkmaßlösung gegen Ferri-Ferrocyanid + + 3,3′-Dimethylnaphthidin als Redoxindikator. Die letzterwähnte Methode gestattet auch die Titration neben Erdalkalien. Die Genauigkeit entspricht etwa 0,01 bis 0,02 ml 0,01-m Maßlösung. Die Anwendung der Titrationen zur Bestimmung des mittleren Atomgewichtes wird besprochen.

Summary.

A report is given on the complexometric titration of several rare earths. Three different titration procedures are given: 1. direct titration at p_H 8–9 in the presence of tartaric or citric acid and at boiling temperature, with eriochrome black T as indicator; 2. back-titration of an excess of complexone, at p_H 8–9, in the cold, with standard zinc solution in the presence of eriochrome black T; 3. back-titration of an excess of complexone, with standard zinc solution, at p_H 5, with ferri-ferrocyanide plus 3.3′-dimethylnaphthidine as redox indicator. The latter method permits also titration in the presence of alkaline earths. The accuracy is of the order of 0.01 to 0.02 ml of 0.01 M standard solution. The use of the titrations for the determination of mean atomic weight is discussed.

Résumé.

Rapport sur la titration complexométrique de plusieurs terres rares. On décrit 3 procédés de titration: 1° Titration directe à p_H 8—9 en présence d'acide citrique ou tartrique, à ébullition avec le noir eriochrome T comme indicateur. 2° Titrage en retour de l'excès de complexone à p_H 8—9, à froid, avec un liqueur titré de zinc en présence de noir eriochrome T. 3° Titrage en retour de l'excès de complexone avec un liqueur titré de zinc, à p_H 5, avec ferri-ferrocyanure et 3,3′-diméthylnaphtidine comme indicateur redox. La dernière méthode est applicable en présence de métaux alcalino-terreux. La précision est de l'ordre de 0,01 à 0,02 ml de solution 0,01 M. On discute l'utilisation des titrations pour la détermination du poids atomique moyen.

Literatur.

[1] Komplexonmethoden, Druckschrift der Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz.
[2] *W. Biedermann* und *G. Schwarzenbach*, Chimia **2**, 56 (1948).
[3] *E. J. Wheelwright*, *F. H. Spedding* und *G. Schwarzenbach*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4196 (1953).
[4] *G. Schwarzenbach*, *R. Gut* und *G. Anderegg*, Helv. Chim. Acta **37**, 937 (1954).
[5] *H. Flaschka* und *A. M. Amin*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 410.
[6] *H. Flaschka* und *A. M. Amin*, Z. analyt. Chem. **140**, 6 (1953).
[7] *E. G. Brown* und *T. J. Hayes*, Analyt. Chim. Acta **9**, 1 (1953).
[8] *H. Flaschka* und *W. Franschitz*, Z. analyt. Chem., im Druck.

Département de Microchimie de l'Université de Bruxelles.

Séparation chromatographique sur papier du cobalt, du cuivre et du zinc.

II. Mise au point du microdosage quantitatif du cobalt chromatographié.

Par

A. Lacourt et P. Heyndryckx.

Avec 6 Figures.

(Reçu le 29 octobre 1954.)

Dans un travail antérieur[1], nous avons étudié les conditions de séparation chromatographique d'une solution contenant un mélange de chlorures de cobalt, de cuivre et de zinc en solution acide chlorhydrique 50% *v/v* ($CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$; $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$; $ZnCl_2$). Nous avons vu que la méthode préconisée c. à. d. l'emploi de la méthyléthylcétone comme *saturant* et comme *developpant* et d'un *contaminant* méthyléthylcétone humidifiée était fortement influencée par les modifications apportées aux *solvants*, au *papier*, au *volume des prises* et aux *concentrations des solutions*. Les mesures de taches chromatographiées étant reproductibles, nous avons entrepris leur microdosage.

Le présent article traitera du microdosage quantitatif du cobalt chromatographié par *absorptiométrie*, *titrimétrie* et *photométrie* en vue du *contrôle* de la séparation chromatographique. Les résultats obtenus pour le microdosage du cuivre et du zinc seront consignés dans des publications ultérieures.

Mise au point du microdosage du cobalt chromatographié.

Dans des conditions chromatographiques antérieures, la tache de cobalt chromatographié a été éluée et dosée *absorptiométriquement* jusqu'à 2 μg[2], la précision du dosage étant 4,5%. Le cobalt à doser dans les milieux biologiques envisagés étant de l'ordre de 0,5 μg, il convenait de reprendre ce dosage au nitroso-R-sel sur des taches de cobalt chromato-

graphiées selon les conditions standard décrites dans la première partie de ce travail et d'en rechercher les limites inférieures. Jusqu'à 0,5 μg, les résultats sont reproductibles à $\pm$ 4% près.

D'autre part, les préoccupations de durée d'analyses ont engagé déjà l'une de nous à examiner les possibilités de *dosage direct* des éléments chromatographiés sur le papier. Dans cette voie ont été réalisés les *titrages directs* du vanadium et du molybdène chromatographiés[3] et le microdosage photométrique direct du vanadium[4]. Le cobalt se laissant titrer en solution par le complexon, des essais de titrage ont été faits par ce procédé. Il sont toutefois peu satisfaisants en présence de papier.

Enfin, comme autre moyen de *dosage direct* sur papier, nous nous sommes adressées à la *photométrie* de taches de cobalt chromatographiées et révélées par l'α-nitroso-β-naphtol. Une technique a été mise au point. Cette méthode très rapide donne d'excellents résultats de 10 à 0,4 μg avec une précision de l'ordre de 2,5%.

L'exposé de la quantitative du cobalt chromatographié comportera donc 3 parties:

1° La mise au point du *microdosage absorptiométrique* à l'aide du nitroso-R-sel pour des quantités variant de 10 à 0,5 μg de cobalt avec une précision de l'ordre de 2%.

2° L'application du *titrage du cobalt par le complexon* au titrage de taches chromatographiées de l'ordre de 10 μg.

3° La mise au point du *dosage photométrique* direct de taches de cobalt chromatographiées et révélées pour des quantités variant de 10 à 0,4 μg avec une precision de $\pm$ 2,5%.

1° Absorptiométrie du cobalt par le nitroso-R-sel.

Le nitroso-R-sel donne avec les sels de cobalt une coloration permettant son dosage absorptiométrique. Cette coloration est décelable même aux très faibles concentrations.

L'appareil utilisé est l'absorptiomètre *Spekker* pour la microchimie, muni d'un *filtre 602*, laissant passer la bande spectrale de 4400 à 5000 Å. Même aux concentrations les plus basses de cobalt expérimentées, seules les cuvettes de 1 cm ont été employées. Le Water Setting de l'appareil est établi à 1,00.

Les solutions de cobalt dosées sont des solutions éluées du papier après chromatographie; les références et les blancs sont constitués en introduisant les réactifs que l'élution des taches apporte.

L'élution se fait à l'acide chlorhydrique 50% *v/v* pendant 2 heures. Pour connaître la quantité d'acide chlorhydrique présent dans la solution après élution il est nécessaire de tarer les fioles coniques au préalable (à ce stade de l'absorptiométrie les opérations se font dans des fioles coniques car l'échauffement provoqué par la neutralisation serait nuisible

pour les matras contrôlés). La neutralisation se fait ultérieurement, avant addition des réactifs colorimétriques, par de l'ammoniaque concentré dont le titre par rapport à l'acide d'élution est établi par titrage. De cette manière l'addition d'ammoniaque peut se faire à la burette, les matras étant refroidis dans la glace. Après élution, on ajoute à chaque fiole un total de 3 ml d'acide chlorhydrique 50% *v/v* — quantité nécessaire à la colorimétrie que nous effectuons. A partir de ce moment, on opère de la façon suivante:

Tableau des réactifs employés en colorimétrie et leur composition.

Blanc		Coloré à doser	
Solution acide chlorhydrique 50% *v/v* + 3 ml acide chlorhydrique 50% *v/v*		Solution de chlorure de cobalt *seul* ou *en mélange** + 3 ml acide chlorhydrique 50% *v/v*	
Réactif à ajouter	Composition des réactifs	Réactif à ajouter	Composition des réactifs
1,30 ml ammoniaque conc. (+ 0,005)**	ammoniaque concentré ($d = 0,90$)	1,30 ml ammoniaque conc. (+ 0,005)**	ammoniaque concentré ($d = 0,90$)
0,2 ml d'acide Spekker (+ 0,05)	Acide Spekker***	0,2 ml d'acide Spekker (+ 0,05)	Acide Spekker***
1 ml d'acétate de sodium (+ 0,05)	50 mg d'acétate de sodium + 50 ml eau bidistillée	1 ml d'acétate de sodium (+ 0,05)	50 mg d'acétate de sodium + 50 ml eau bidistillée
—	—	0,5 ml nitroso-R-sel (+ 0,05) (pour 10 et 5 μg de cobalt)	50 mg de nitroso-R-sel + 25 ml eau bidistillée
0,5 ml acide nitrique (+ 0,05)	Acide nitrique ($d = 1,42$)	0,5 ml acide nitrique (+ 0,05)	Acide nitrique ($d = 1,42$)

On complète avec de l'eau bidistillée à 10 ml et on mesure l'absorption après 15 minutes.

* 1° Chlorure de cobalt: $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$, acide chlorhydrique 50% *v/v*.
2° Chlorures de cobalt ($CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$), de cuivre ($CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$) et de zinc ($ZnCl_2$), acide chlorhydrique 50% *v/v*.

** La solution acide de cobalt, éluée ou non, est amenée à la limite de la neutralisation par de l'ammoniaque concentré, en refroidissant dans la glace. Il est *indispensable* de rester légèrement en deçà de la neutralité parfaite: la coloration à mesurer en dépend. C'est ainsi que la neutralisation parfaite de 3 ml de l'acide chlorhydrique 50% *v/v* employé exige, en présence de méthylorange, 1,35 ml d'ammoniaque concentré *(Moyenne de 4 mesures)*. Dans ces conditions, la couleur du complexe cobalt-nitroso-R-sel n'apparait pas, tandis qu'elle est proportionelle à la concentration en cobalt lorsque *seulement 1,30 ml* d'ammoniaque concentré est ajouté.

*** Acide Spekker: $H_2SO_4 + H_3PO_4$ (1 : 1 *v/v*).

La solution de nitroso-R-sel employée pour le dosage absorptiométrique du cobalt a une concentration *constante*: 50 mg dans 25 ml d'eau bidistillée. Ce sont les *volumes* de réactifs qui changent suivant les concentrations de cobalt mises en oeuvre. Pour des concentrations en cobalt de 10 et 5 μg (à partir d'une solution contenant 10 μg de cobalt par 0,01 ml), le volume de réactif employé est de 0,500 ml. Pour des concentrations en cobalt de 5—3 et 2 μg (à partir de solutions contenant 1 μg de cobalt par 0,01 ml), le volume de réactif employé est de 0,250 ml. Enfin, pour des concentrations allant de 1 à 0,5 μg de cobalt (à partir de solutions contenant 1 μg de cobalt par 0,01 ml), nous n'employons plus que 0,125 ml de nitroso-R-sel. A l'exception de la variation de volume du réactif coloré toutes les conditions de dosage du tableau ci-dessus sont respectées. Nous nous proposons de donner le détail des mesures obtenues pour une concentration de 10 μg de cobalt (solution de chlorure de cobalt dans l'acide chlorhydrique 50% *v/v* contenant 10 μg de cobalt par 0,01 ml).

La moyenne des mesures obtenues dans ce tableau constituera le premier point d'un diagramme d'absorptiométrie du cobalt *en solution* (Tableau I). Le diagramme complet d'absorptiométrie du cobalt en solution a été dressé: les résultats obtenus pour des concentrations autres que 10 μg sont donnés sous forme d'un tableau mentionnant directement les valeurs moyennes corrigées (Tableau II). Nous procéderons de la même manière pour le dosage du cobalt *seul chromatographié* (Tableau III) et du cobalt *chromatographié d'un mélange* cobalt-cuivre-zinc (Tableau IV).

Tableau I. Absorptiométrie du cobalt *en solution.*

Mesures au Spekker: Filtre 602, Cuvettes: 1 cm, Water Setting: 1,00, Diagramme D_1.

Prises: 0,01 ml contenant 10 μg de cobalt (solution: $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$—HCl 50% *v/v*). 0,500 ml de solution de nitroso-R-sel.

Lectures au Spekker en unités du Tambour						
Blanc	10 μg Cobalt/0,01 ml		Blanc	10 μg Cobalt/0,01 ml		
0,020	0,360	0,365	0,020	0,350	0,350	0,360
0,020	0,362	0,365	0,020	0,360	0,350	0,365
0,020	0,362	0,360	0,020	0,360	0,350	0,360
0,020	0,360	0,360	0,020	0,360	0,350	0,360
0,020	0,362	0,360	0,020	—	—	—
0,040	—	—	0,025	—	—	—
0,040	—	—	0,020	—	—	—
M/7:	*M*/5:	*M*/5:	*M*/7:	*M*/4:	*M*/4:	*M*/4:
0,026	0,362	0,362	0,020	0,360	0,350	0,360
Valeurs moyennes corrigées pour 10 μg cobalt.						
0,026	0,336	0,336	0,020	0,340	0,330	0,340

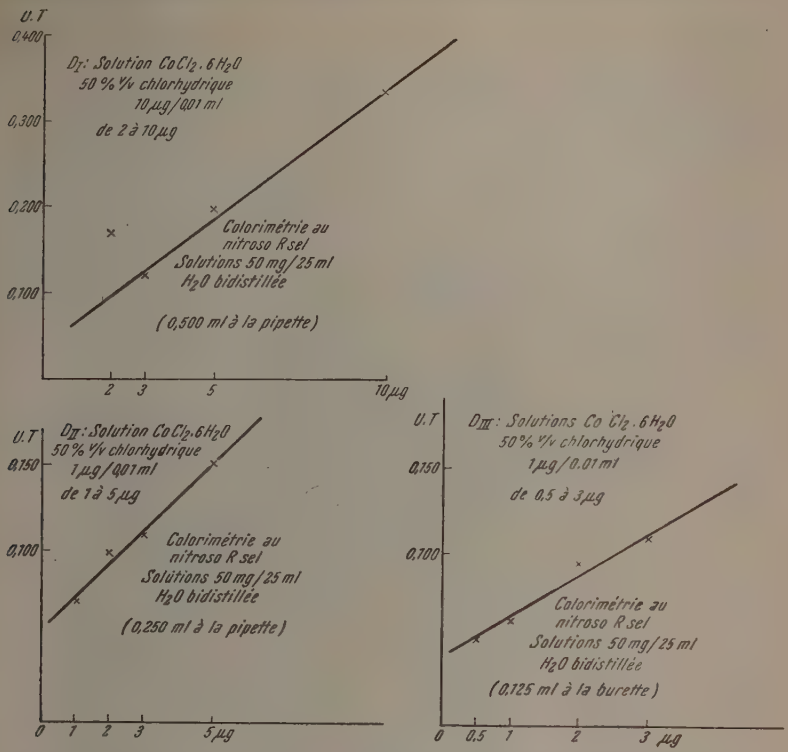


Fig. 1. Colorimétrie du cobalt en solution — Diagrammes de dosage à l'absorptiomètre Spekker — Filtre 602, Cuvettes 1 cm, Water setting = 1 — Solutions $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ 50% chlorhydrique — 10 µg/0,01 ml et 1 µg/0,01 ml

Tableau II. Résultats de l'absorptiométrie du cobalt *en solution* par le nitroso-R-sel.

N° exp. Diagr.	1° Cobalt prélevé 2° Concentration en cobalt par 0,01 ml en µg	Valeurs moyennes corrigées (unités du Tambour)	Ecart à la moyenne (unités du Tambour)	Ecart % relatif
1	1° 10	0,336/0,336/0,340	—/—/+ 0,004	—/—/1/1,7/1
		0,330/0,340	— 0,006/+ 0,004	
D_I	2° 10	*M/5: 0,336*		
2	1° 5	(0,230)/0,200/0,202	(+ 30)/—	(15)/—/1/—/2
		0,200/0,196/0,200	+ 0,002/—	—/—/2/2,5
		0,200/0,204/0,205	— 0,004/—	
			—/+ 0,004	
D_I	2° 10	*M/9: 0,200*	+ 0,005	

(Continuation du tableau.)

N° exp. Diagr.	1° Cobalt prélevé 2° Concentration en cobalt par 0,01 ml en μg	Valeurs moyennes corrigées (unités du Tambour)	Ecart à la moyenne (unités du Tambour)	Ecart % relatif
3	1° 3	0,124/0,126/0,125	—/+ 0,002	—/2/1/2/—
		0,122/0,124	+ 0,001/— 0,002	
D_I	2° 10	*M/5: 0,124*	—	
4	1° 2	0,144/0,154/0,145	— 0,025/— 0,015	14/9/14/15/12
		0,195/0,190/0,190	— 0,024/+ 0,026	12
D_I	2° 10	*M/6: 0,169*	+ 0,021/+ 0,021	
5	1° 5	0,190/0,190/0,205	— 0,008/— 0,008	4/4/3,5/1/3
		0,200/0,204	+ 0,007/+ 0,002	
	2° 1	*M/5: 0,198*	+ 0,006	
6	1° 5	0,135/0,139/0,145	— 0,015/— 0,011	10/9,5/3/3/13
		0,145/0,170/0,170	— 0,005/— 0,005	13
D_{II}	2° 1	*M/6: 0,150*	+ 0,020/+ 0,020	
7	1° 3	0,105/0,106/0,105	+ 0,001/+ 0,002	1/2/1/4
		0,100	+ 0,001/— 0,004	
D_{II}	2° 1	*M/4: 0,104*		
8	1° 2	0,095/0,096/0,096	—/+ 0,001	—/1/1/—
		0,095	+ 0,001/—	
D_{II}	2° 1	*M/4: 0,095*		
9	1° 3	0,113/0,115/0,116	— 0,002/—	1,7/—/0,85
	2° 1	*M/3: 0,115*	+ 0,001	
10	1° 2	0,101/0,096/0,095	+ 0,004/— 0,001	4/1/2
	2° 1	*M/3: 0,097*	— 0,002	
11	1° 1	0,070/0,071/0,070	—/+ 0,001	—/1,4/—
D_{II}	2° 1	*M/3: 0,070*		
12	1° 0,5	0,161/0,162/0,155	+ 0,002/+ 0,003	1,5/2/3
	2° 1	*M/3: 0,159*	— 0,004	
13	1° 3	0,100/0,113/0,115	— 0,009/+ 0,004	9/4/6
D_{III}	2° 1	*M/3: 0,109*	+ 0,006	
14	1° 2	0,091/0,093/0,092	— 0,001/+ 0,001	1/1/—
D_{III}	2° 1	*M/3: 0,092*		
15	1° 1	0,060/0,062/0,061	— 0,001/+ 0,001	1,6/1,6/—
D_{III}	2° 1	*M/3: 0,061*		

(Continuation du tableau.)

N° exp. Diagr.	1° Cobalt prélevé 2° Concentration en cobalt par 0,01 ml en μg	Valeurs moyennes corrigées (unités du Tambour)	Ecart à la moyenne (unités du Tambour)	Ecart % relatif
16	1° 0,5	0,050/0,053/0,050	— 0,001/+ 0,002	2/4/2/2/2
D_{III}	2° 1	0,052/0,050	— 0,001/+ 0,001	
		M/5: 0,051	— 0,001	

Les volumes de nitroso-R-sel varient au cours des expériences:

de 1 à 5 le volume employé est de 0,500 ml,
de 6 à 12 le volume employé est de 0,250 ml,
de 13 à 16 le volume employé est de 0,125 ml.

La solution de départ de nitroso-R-sel contient toujours 50 mg de produit pour 25 ml d'eau bidistillée.

Tableau III. Résultats de l'absorptiométrie du cobalt *seul chromatographié* par le *nitroso-R-sel.*

N° exp.	1° Cobalt prélevé 2° Concentration en cobalt par 0,01 ml en μg	Valeurs moyennes corrigées (unités du Tambour)	Ecart à la moyenne (unités du Tambour)	Ecart % relatif
1	1° 10	0,226/0,226/0,246	— 0,010/— 0,010	5/5/5/5/—
		0,246/0,236	+ 0,010/+ 0,010	
	2° 10	*M/3: 0,236*	—	
2	1° 10	0,312/0,320/0,320	— 0,004/+ 0,004	1,2/1,2/1,2/0,3
		0,315/0,315	+ 0,004/— 0,001	0,3
	2° 10	*M/5: 0,316*	— 0,001	
3	1° 10	0,326/0,330/0,325	— 0,002/+ 0,002	0,6/0,6/0,6/0,6
		0,330/0,331/0,330	— 0,002/+ 0,002	0,9/0,6
	2° 10	*M/6: 0,328*	+ 0,003/+ 0,002	
4	1° 5	0,205/0,200/0,201	+ 0,003/— 0,002	1,5/1/0,5
	2° 10	*M/3: 0,202*	— 0,001	

Le volume de nitroso-R-sel n'a pas varié au cours des expériences: il a toujours été de 0,500 ml d'une solution contenant 50 mg de produit pour 25 ml d'eau bidistillée.

La solution employée pour effectuer la chromatographie est du chlorure de cobalt en solution dans l'acide chlorhydrique 50% *v/v* ($CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$). Sa concentration est de 10 μg par 0,01 ml.

Les résultats des expériences 1 et 2 du Tableau III prouvent que l'élution n'est pas quantitative. On a essayé par la suite de rincer les bandelettes éluées plus longuement avec de l'acide chlorhydrique 50% *v/v* et on a obtenu les résultats consignés dans le tableau III sous les numéros 3 et 4. Les chiffres indiquent qu'un rinçage avec quelques gouttes supplémentaires d'acide chlorhydrique 50% rend l'élution quantitative.

Tableau IV. Résultats de l'absorptiométrie du *cobalt d'un mélange chromatographié* par le nitroso-R-sel.

N° exp. Diagr.	1° Cobalt prélevé 2° Concentration en cobalt par 0,01 ml en μg	Valeurs moyennes corrigées (unités du Tambour)	Ecart à la moyenne (unités du Tambour)	Ecart % relatif
1	1° 10 2° 10	0,329/0,330 0,331 *M/3: 0,330*	—0,001/— + 0,001	0,3/—/0,3
2	1° 5 2° 10	0,201/0,200 0,198 *M/3: 0,199*	+ 0,002/+ 0,001 — 0,001	1/0,5/0,5
3	1° 3 2° 10	0,112/0,110 0,110/0,112 *M/4: 0,111*	+ 0,001/— 0,001 — 0,001/+ 0,001	1/1/1/1
4 D_{IV}	1° 2 2° 1	0,095/0,099 0,095/0,097 *M/4: 0,097*	— 0,002/+ 0,002 — 0,002/—	2/2/2/—
5 D_{IV}	1° 1 2° 1	0,057/0,065 0,062/0,061 *M/4: 0,061*	— 0,004/+ 0,004 + 0,001/—	6/6/1,5/—
6 D_{IV}	1° 0,5 2° 1	0,050/0,052 0,052/0,052 *M/4: 0,052*	— 0,002/— —/—	4/—/—/—
7 D_V	1° 5 2° 1	0,198/0,199 0,198 *M/3: 0,198*	—/+ 0,001/—	—/0,5/—
8 D_V	1° 3 2° 1	0,138/0,140 0,140/0,139 *M/4: 0,139*	— 0,001/+ 0,002 + 0,002/—	0,75/1,5/1,5 —
9 D_V	1° 2 2° 1	0,098/0,097 0,099 *M/3: 0,098*	—/— 0,001 + 0,001	—/1/1
10 D_V	1° 1 2° 1	0,089/0,086 0,088 *M/3: 0,088*	+ 0,001/+ 0,002 —	1,1/2,2/—
11 D_{VI}	1° 2 2° 1	0,094/0,090 0,093/0,092 *M/4: 0,092*	+ 0,002/— 0,002 — 0,001/—	2,1/2,1/1/—
12 D_{VI}	1° 1 2° 1	0,064/0,063 0,062/0,062 *M/4: 0,063*	+ 0,001/— — 0,001/— 0,001	1,5/—/1,5/1,5
13 D_{VI}	1° 0,5 2° 1	0,051/0,050 0,050/0,052 *M/4: 0,051*	—/— 0,001 — 0,001/+ 0,001	—/2/2/2

Les volumes de nitroso-R-sel varient au cours des expériences:

de 1 à 3 le volume employé est de 0,500 ml,
de 4 à 6 le volume employé est de 0,125 ml,
de 7 à 10 le volume employé est de 0,250 ml,
de 11 à 13 le volume employé est de 0,125 ml

(dans le dernier cas, les prélèvements ont été faits à la burette de précision alors que, dans ce qui précède, nous avons employé une pipette de 1 ml).

La solution de mélange employée est du chlorure de cobalt en solution dans l'acide chlorhydrique 50% *v/v* ($CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$).

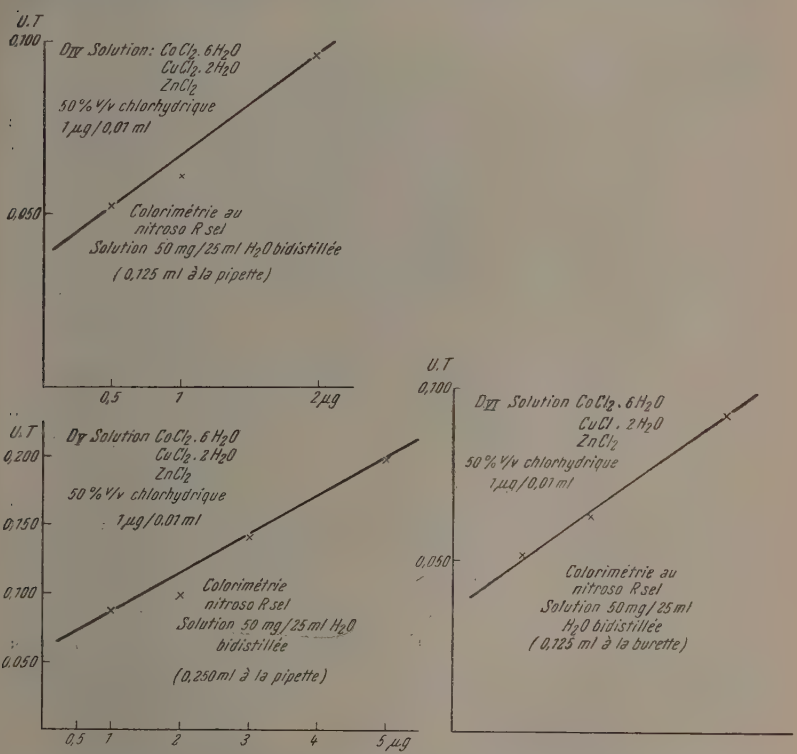


Fig. 2. Colorimétrie du cobalt chromatographié — Diagrammes de dosage à l'absorptiomètre Spekker — Filtre 602, Cuvette 1 cm, Water setting = 1 — Solution: $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$, $ZnCl_2$. 50% *v/v* chlorhydrique. 1 µg/0,01 ml.

I. Conclusions concernant l'absorptiométrie du cobalt.

1° En solution.

Les premiers essais mentionnés dans le tableau II (exp. 1 à 4) étaient faits à partir de solutions contenant 10 µg de cobalt par 0,01 ml.

Dans la suite, pour éviter des erreurs de lectures pouvant provenir de prises trop petites, nous avons dilué la solution initiale de chlorure de cobalt ($CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$) dans l'acide chlorhydrique 50% *v/v*. En la diluant 10 fois avec la solution de base (acide chlorhydrique 50% *v/v*) nous avons obtenu une solution à 1 μg par 0,01 ml: c'est cette solution qui nous a servi pour les expériences 5 à 16.

Au cours des expériences, nous avons constaté que l'influence du volume du réactif est très forte. En effet, lorsque nous effectuons des essais avec 3 et 2 μg de cobalt, nous obtenons pour 2 μg des résultats supérieurs à ceux obtenus pour 3 μg (Tableau II — exp. 3—4). Nous pouvons expliquer cette différence par le fait que la concentration du réactif coloré est trop forte pour la faible quantité de cobalt présent. Pour vérifier cette assertion, nous avons effectué des dosages de prises contenant 10 + 3 μg et 10 + 2 μg de cobalt et comparé les résultats à ceux obtenus pour 10 μg de cobalt, le volume (0,500 ml) et la concentration du nitroso-R-sel restant constants.

Par différence, nous obtenons pour 2 et 3 μg de cobalt des valeurs inférieures à celles obtenues par dosage direct de 2 et 3 μg de cobalt. Dans la mesure directe, faite avec 0,500 ml de nitroso-R-sel, une part de la coloration propre du réactif s'ajoute donc à celle du complexe cobalt-nitroso-R-sel.

En réduisant le volume à 0,250 ml de nitroso-R-sel de même concentration nous avons obtenu pour 5, 3, 2 et 1 μg de cobalt des valeurs très acceptables pouvant être portées en diagramme (D_{II} — exp. 6 à 8: Tableau II).

Lorsque nous atteignons des concentrations de 1 et 0,5 μg de cobalt, le même phénomène se produit pour le volume de nitroso-R-sel de 0,250 ml employé: les expériences 11 et 12 — Tableau II donnent pour 1 μg de cobalt des résultats beaucoup plus élevés que pour 0,5 μg de la même solution.

En réduisant le volume de nitroso-R-sel à 0,125 ml, nous traçons un diagramme allant de 0,5 à 3 μg et donnant des résultats satisfaisants (Tableau II — exp. 13 à 16 — D_{III}).

2° Cobalt seul chromatographié.

Après mise au point de l'élution du cobalt par l'acide chlorhydrique 50% *v/v*, les résultats du dosage dans l'éluat concordent avec ceux du cobalt non chromatographié.

Le tableau III donne les valeurs obtenues au cours des expériences pour des concentrations variant de 10 à 5 μg de cobalt provenant d'une solution de chlorure de cobalt dans l'acide chlorhydrique 50% *v/v* ($CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$), la concentration de la solution étant de 10 μg par 0,01 ml.

3° Cobalt chromatographié d'un mélange

contenant du cobalt, du cuivre et du zinc.

Dans le cas de la chromatographié du cobalt à partir d'une solution de mélange, les résultats de l'absorptiométrie pour 10 et 5 μg de cobalt concordent avec ceux que nous ont donné les expériences où le cobalt était chromatographié à partir d'une solution de chlorure de cobalt dans l'acide chlorhydrique 50% *v/v* ($CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$) dans les mêmes concentrations (Tableau IV — exp. 1 et 2). Il est donc possible d'établir des diagrammes dans les mêmes conditions que ceux que nous avons précédemment dressés pour le cobalt non chromatographié avec des écarts relatifs excellents ($D_{IV} — D_V — D_{VI}$). Tenant compte des volumes de nitroso-R-sel et comparant les résultats de l'absorptiométrie pour les mêmes concentrations de cobalt non chromatographié et chromatographié, on aboutit au tableau des erreurs donné ci-après:

Tableau des erreurs (absorptiométrie).

Concentration du cobalt en μg/0,01 ml	Nitroso-R-sel en ml	Cobalt non chromatographié moyenne	Cobalt chromatographié moyenne	Ecart % relatif
10	0,500	0,336 (Tableau II exp. 1)	0,330 (Tableau IV exp. 1)	2
5	0,500	0,200 (Tableau II exp. 2)	0,199 (Tableau IV exp. 2)	0,5
2	0,125	0,092 (Tableau II exp. 14)	0,092 (Tableau IV exp. 11)	—
1	0,125	0,061 (Tableau II exp. 15)	0,163 (Tableau IV exp. 12)	3
0,5	0,125	0,051 (Tableau II exp. 16)	0,051 (Tableau IV exp. 13)	—

Le dosage absorptiométrique du cobalt chromatographié par le nitroso-R-sel peut donc être préconisé pour contrôler le caractère quantitatif d'une séparation chromatographique. Cependant, comme cette méthode nécessite une élution de 2 heures, nous avons essayé de trouver une technique de dosage plus rapide mais restant dans les limites de précision voisine de celle obtenue par l'absorptiométrie.

La *titrimétrie* nous a semblé devoir donner satisfaction à ce sujet: elle fera l'objet de la deuxième partie de cette recherche.

II. Titrimétrie du cobalt.

La titrimétrie directe sur papier a été envisagée parce qu'une méthode simple est recommandée pour titrer le cobalt seul en solution par le complexon III $M/100$[5]. On peut concevoir 3 façons de réaliser ce titrage:

a) en titrant directement la tache de cobalt par le complexon III en présence de murexide jusqu'au virage du jaune au rose.

b) en complexant le cobalt par le thiocyanate d'ammonium en présence de butanol. La teinte verte du complexe vire au violet rouge pour les fortes concentrations (5 à 10 μg) et il y a décoloration pour des quantités plus faibles.

c) en ajoutant à la solution à doser un excès de complexon III $M/100$ et titrant celui-ci par une solution titrée de chlorure de magnésium en présence de noir d'ériochrome.

Ces trois méthodes ont été employées et les résultats sont résumés dans les pages suivantes.

Nous avons étudié successivement:

a) le titrage *direct* de la tache de cobalt par le complexon III $M/100$ en présence de murexide pour les concentrations 10—13—20—50 μg en solution (Tableau V) et 10 et 13 μg chromatographié (Tableaux VI et VII).

b) le titrage *direct* par le complexon III $M/100$ du cobalt complexé par le thiocyanate d'ammonium en présence de butanol pour les concentrations 10 et 50 μg en solution (Tableau VIII).

c) le titrage *en retour* en présence d'un excès de complexon III $M/100$ en titrant celui-ci par une solution de $MgCl_2$ en présence de noir d'ériochrome (Tableaux IX et X) pour une concentration de 10 μg.

a) Titrage direct de la tache de cobalt par le complexon III M/100 en présence de murexide.

Réactifs à ajouter à la prise de Cobalt	Composition des réactifs
4 gouttes d'une solution d'acétate d'ammonium	solution saturée d'acétate d'ammonium
0,5 ml d'indicateur murexide	100 mg de murexide 4 ml eau bidistillée 5 gouttes ammoniaque 2%
Potasse 10% jusqu'à obtention d'un virage jaune	Potasse 10% en solution aqueuse

On titre par le complexon III $M/100$ jusqu'à teinte rose violacée avec un témoin de début et de fin de virage. On a titré ainsi des concentrations de cobalt en *solutions* de: 10—13—20—50 μg. Les résultats de ces titrages sont consignés dans le Tableau V.

Tableau V. Titrage *direct* du cobalt *en solution* par le complexon III *M*/100 (Indicateur: *Murexide*).

Concentration du cobalt en μg	Nombre de ml de complexon III *M*/100	Moyenne	Ecart maximum en %
10	0,0144/0,0142/0,0145/0,0154/0,0148 0,0153/0,0160 (?)/0,0148	0,0149	8
10	0,0163/0,0168/0,0171/0,0167/0,0173 0,0168/0,0170	0,0170	4
13	0,0172/0,0210 (?)/0,0174/0,0164 0,0169/0,0165/0,0144	0,0171	1
13	0,0172/0,0168/0,0186/0,0181/0,0168 0,0176/0,0168	0,0176	6
13	0,0226/0,0223/0,0218/0,0225/0,0230 0,0222	0,0224	3
20	0,0338/0,0342/0,0336/0,0338/0,0340	0,0339	1
50	0,0804/0,0806/0,0795/0,0801/0,0807 0,0799/0,0795	0,0801	1

En faisant varier les concentrations en *tampon* et en *indicateur*, on n'obtient pas de meilleurs résultats.

Application de la méthode au cobalt chromatographié.

On découpe les bandelettes chromatographiées sur une longueur de 7 cm et on les plonge pendant 2 heures dans le tampon (dont 15 minutes à 60°). On trouve les résultats suivants pour 10 μg — 13 μg — 3 + 10 μg de cobalt *chromatographié*.

Tableau VI. Titrage *direct* de la tache de cobalt *chromatographié* par le complexon III *M*/100 (Indicateur: *Murexide*).

Concentration du cobalt chromatographié en μg	Nombre de ml de complexon III *M*/100	Moyenne
10	0,0328 — 0,0332	0,0330
13	0,0382 — 0,0397	0,0389
3 μg (chrom.) 10 μg (sol.)	0,0404 — 0,0354 0,0390 — 0,0385	0,0383

Tableau VII. Influence du papier dans le titrage du cobalt chromatographié.

Concentration du cobalt chromatographié en μg	Nombre de ml de complexon III $M/100$ pour la concentration correspondante de Cobalt en solution	Complexon III $M/100$ en ml (Cobalt chromatographié)	Complexon III $M/100$ titrant le papier (7 cm)
10	0,0170	0,0330	0,0160
13	0,0224	0,0389	0,0165
3 (chrom.) 10 (sol.)	0,0224	0,0383	0,0159

Conclusions.

1° Nous voyons d'après le tableau ci-dessus que titrer 3 μg de cobalt chromatographié + 10 μg de cobalt en solution ou 13 μg de cobalt chromatographié donne des résultats voisins.

2° Les résultats obtenus par le titrage du cobalt chromatographié par le complexon III $M/100$ en présence de murexide n'est pas à préconiser, *l'influence du papier étant trop grande* (Tableau VII).

b) Titrage direct du cobalt par le complexon III M/100 en complexant le cobalt par le thiocyanate d'ammonium en présence de butanol.

Réactifs à ajouter à la prise de cobalt (en solution)	Composition des réactifs
4 gouttes d'acétate d'ammonium	solution saturée d'acétate d'ammonium
Thiocyanate d'ammonium	Thiocyanate d'ammonium en cristaux, à additionner de façon à avoir un corps de fond pendant le titrage
1 ml de butanol	Butanol normal

La teinte bleu-vert du complexe ainsi formé vire au violet, rouge en présence de complexon III $M/100$. Pour les concentrations inférieures à 5 μg, il y a décoloration. On a titré ainsi des concentrations de cobalt en solution de: 10 et 50 μg. Le virage est difficile à saisir.

Tableau VIII. Titrage *direct* du cobalt par le complexon III *M*/100 en complexant le cobalt par le thiocyanate d'ammonium en présence de butanol.

Concentration du cobalt en solution en μg	Nombre de ml de complexon III *M*/100	Moyenne	Ecart maximum en %
10	0,0179/0,0185/0,0173/0,0178	0,0179	4
10	0,0170/0,0154/0,0210/0,0190	0,0181	20
50	0,185/0,192/0,374 (?)/0,190/0,182 0,226 (?)	0,187	3
50	0,179/0,176/0,179/0,180	0,178	1

Ici également, on a fait varier les concentrations en thiocyanate et en tampon sans obtenir de bons résultats. Ce titrage n'est pas applicable au cobalt chromatographié, à cause de la présence du fer dans le papier: ce dernier interfère dans le titrage.

c) Titrage du cobalt en retour en présence d'un excès de complexon III M/100 en titrant celui-ci par une solution de chlorure de magnésium en présence de noir d'ériochrome.

On titre par le complexon III *M*/100.

Etalonnage de la solution de chlorure de magnesium.

A 0,5 ml de la solution de chlorure de magnésium (16 μg/ml) on ajoute:

Réactifs à ajouter au chlorure de magnésium	Concentration des réactifs
4 gouttes de tampon ammoniaque/ chlorure d'ammonium	29 ml ammoniaque à 29,6% NH_3 5,4 g chlorure d'ammonium Porter le tout à 100 ml avec de l'eau bidistillée
4 gouttes de noir d'ériochromé	100 mg de poudre (1/200 chlorure de sodium) 1 ml eau bidistillée 2 gouttes du tampon ammoniaque/ chlorure d'ammonium

Tableau IX. Equivalence entre un volume donné de chlorure de magnésium et le volume de complexon.

Concentration en chlorure de magnésium	Nombre de ml de complexon III *M*/100 à ajouter	Moyenne	Ecart % maximum
0,5 ml d'une solution de chlorure de magnésium (16 μg/ml)	0,0808/0,0806/0,0782 0,0784/0,0807/0,0786	0,0795	1,4

Tenant compte de l'équivalence établie par ce tableau entre le chlorure de magnésium et le nombre de ml de complexon III *M/100* à ajouter, nous obtenons pour le titrage de 10 μg de cobalt, les résultats suivants:

Tableau X. Titrage en retour du cobalt — titrage de l'excès de complexon III *M*/100 par le chlorure de magnésium titré.

Chlorure de magnésium en ml	ml de complexon équivalents	ml de complexon total	ml de complexon du au cobalt
0,2100	0,0334	0,0550	0,0216
0,0966	0,0154	0,0310	0,0156
0,0686	0,0109	0,0300	0,0191
0,0355	0,0056	0,0250	0,0194
0,0269	0,0043	0,0250	0,0207

Moyenne: 0,0192

Ici encore la méthode titrimétrique n'est pas applicable au cobalt *chromatographié.*

III. Photométrie du cobalt.

Après les résultats peu encourageants de la titrimétrie du cobalt, nous avons essayé de le doser par *photométrie.* Nous avons commencé par établir les conditions de mesures au photomètre des taches révélées de cobalt. L'appareil est essentiellement constitué par une cellule photoélectrique au sélénium placée en face d'une fente de 0,5 mm de large sur 5 cm de long, éclairée par une lampe de 30 bougies.

La tache à mesurer est fixée entre deux lames de verre et défile devant la fente, entre celle-ci et la cellule photoélectrique, grâce à une vis manoeuvrée par la face de l'appareil. Un galvanomètre est en relation avec la cellule photoélectrique et réagit au passage du papier. Les déflections du galvanomètre sont notées à chaque déplacement de la bandelette de 0,5 ou 1 cm. La bandelette est placée sous une large bande de papier filtre blanc dans laquelle une fenêtre de 8 $\times$ 1 cm est taillée, encadrant la tache à mesurer. Le galvanomètre est mis au zéro de façon arbitraire (division 14 par ex.). Aucun filtre n'est utile dans ces mesures.

Nous avons mis au point la photométrie des taches de cobalt chromatographié révélées:

A. par l'acide sulfhydrique et l'ammoniaque;

B. par l'α-nitroso-β-naphtol en solution acétonique.

A. Photométrie des taches de cobalt révélées par l'ammoniaque et l'acide sulfhydrique.

Les bandelettes chromatographiées sont obtenues en suivant les indications données dans la partie qualitative de la séparation cobalt-

cuivre-zinc. C'est en voulant mettre au point cette méthode de dosage que nous avons rencontré les premières difficultés concernant l'influence de l'humidité sur la séparation chromatographique. A ce moment, nous avions attribué les taches étalées, obtenues par révélation par l'ammoniaque et l'acide sulfhydrique, à une mauvaise mise au point de cette révélation.

Nous avions pensé que l'humidité jouait un rôle dans la révélation et ainsi nous avons séché de plus en plus l'ammoniaque et l'acide sulfhydrique. Les résultats étant de plus en plus mauvais, nous avons travaillé en atmosphère humide sans obtenir d'amélioration. Dès lors, la chromatographie étant nettement en cause, nous avons établi les conditions standard décrites dans la partie qualitative donnée précédemment[1]. A partir de ce moment, en exposant les bandelettes pendant 10 minutes à l'ammoniaque *séché* sur de la potasse et ensuite pendant 10 minutes à un courant d'acide sulfhydrique *séché* sur du chlorure de calcium, on obtient des taches révélées de cobalt photométrables pour des concentrations allant de 10 μg à 0,4 μg, le cobalt étant chromatographié *seul* ou *en mélange*.

Les mesures se font 30 minutes après révélation, car les taches évoluent rapidement à la lumière au cours du temps. Les tableaux qui suivent permettent d'établir un diagramme de référence allant de 0,4 à 10 μg pour le *cobalt seul chromatographié*.

Tableau XI. Photométrie des taches de cobalt *seul* chromatographié révélées par l'ammoniaque et l'acide sulfhydrique.

Diagrammes D_{VII} et D_{VIII}. Durée du passage à l'ammoniaque: 10 minutes. Durée du passage à l'acide sulfhydrique: 10 minutes.

Volume en ml	Concentration solution cobalt en μg/0,01 ml	Prise de cobalt en μg	Surfaces en mm²	Moyenne	Ecarts à la moyenne en mm²	Ecart en %
0,01	10	10	1945	1948	— 3	0,1
			1960		+ 12	0,6
			1940		— 8	0,4
0,007	10	7	1395	1390	+ 5	0,3
			1390		—	—
			1385		— 5	0,3
0,005	10	5	1160	1164	— 4	0,4
			1180		+ 16	1,6
			1152		— 12	1,2

(Continuation du tableau.)

Volume en ml	Concentration sulution cobalt en µg/0,01 ml	Prise de cobalt en µg	Surfaces en mm²	Moyenne	Ecarts à la moyenne en mm²	Ecart en %
0,01	1	1	660 670 675	668	— 8 + 2 + 7	1,2 0,3 1,0
0,008	1	0,8	510 515 521	515	— 5 — + 6	1,0 — 1,0
0,006	1	0,6	360 370 380	370	— 10 — + 10	2,5 — 2,5
0,004	1	0,4	145 137 140	141	+ 4 — 4 — 1	2,5 2,5 0,8

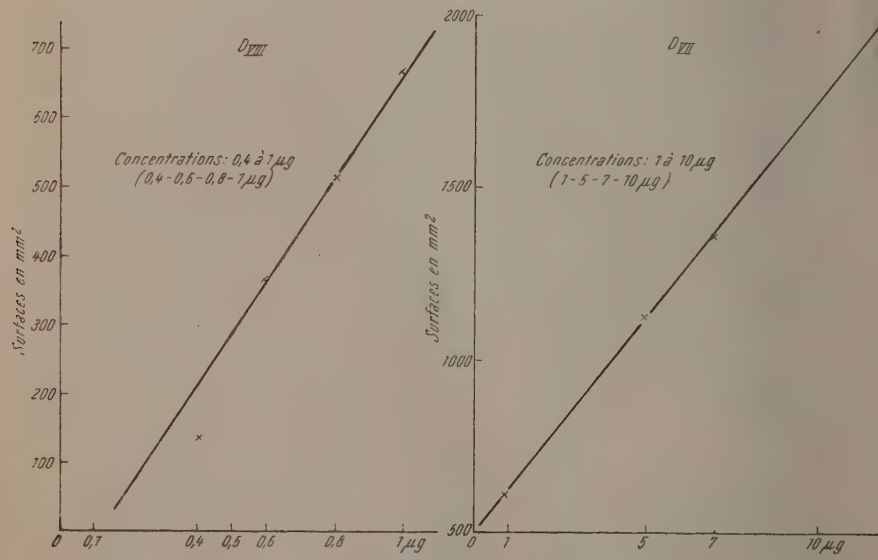


Fig. 3. Diagrammes de référence; mesures photométriques du cobalt chromatographié. Révélation H_2S—NH_3.

Tableau XII. Photométrie des taches de cobalt *en mélange* chromatographié révélées par l'ammoniaque et l'acide sulfhydrique. Durée du passage à l'ammoniaque: 10 minutes. Durée du passage à l'acide sulfhydrique: 10 minutes.

Volume en ml	Concentration solution cobalt en μg/0,01 lm	Prise de cobalt en μg	Surfaces en mm²	Moyenne	Ecarts à la moyenne en mm²	Ecart en %
			1925		+ 4	0,20
0,01	10	10	1915	1921	— 6	0,30
			1924		+ 3	0,15
			1365		— 10	1,00
0,007	10	7	1381	1375	+ 6	0,60
			1380		+ 5	0,50
			1135		—	—
0,005	10	5	1140	1135	+ 5	0,50
			1130		— 5	0,50
			665		+ 1	0,15
0,01	1	1	668	664	+ 4	0,60
			660		— 4	0,60
			510		+ 4	0,80
0,008	1	0,8	495	506	— 11	2,00
			515		+ 9	1,80
			375		— 13	3,00
0,006	1	0,6	390	388	+ 2	0,60
			400		+ 12	3,00
			132		— 2	2,00
0,004	1	0,4	133	134	— 1	1,00
			137		+ 3	3,00

B. Photométrie par l'α-nitroso-β-naphtol en solution acétonique.

La chromatographie s'effectue d'après les conditions décrites dans la partie qualitative de la séparation cobalt-cuivre-zinc. Après séchage des chromatogrammes à la lampe infra-rouge, on les vaporise par:

1° de l'acétone sur les *deux faces*;

2° de l'α-nitroso-β-naphtol (50 mg + 50 ml d'acétone) sur les *deux faces*.

On sèche les bandelettes sous la lampe infra-rouge et on les photomètre *après 30 minutes*.

En résumé nous envisagerons:

I° Résultats des mesures des taches de cobalt en photométrie 30 minutes après révélation.

A. Cobalt *seul* chromatographié.

B. Cobalt *en mélange* chromatographié.

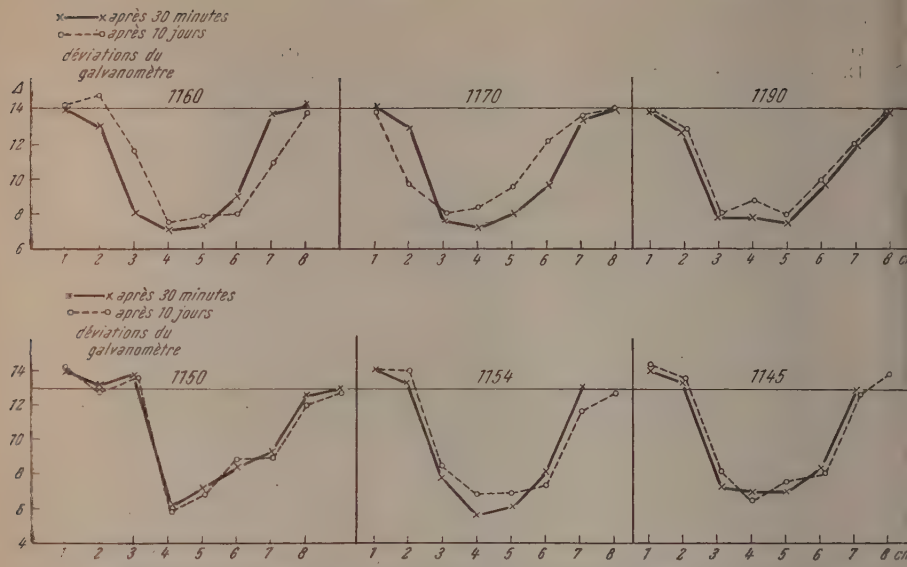


Fig. 4 en haut: Photométrie du cobalt en mélange chromatographié. Révélé par l'α-nitroso-β-naphtol dans l'acétone. Concentration: 10 μg Co mélange;

en bas: Photométrie du cobalt seul chromatographié. Révélé par l'α-nitroso-β-naphtol dans l'acétone. Concentration: 10 μg Co seul.

II⁰ Résultats des mesures des taches de cobalt en photométrie 10 jours après révélation.

A. Cobalt *seul* chromatographié.

B. Cobalt *en mélange* chromatographié.

La concentration en α-nitroso-β-naphtol est, pour tous les cas, de 50 mg dans 50 ml d'acétone.

I⁰ Résultats des mesures des taches de cobalt en photométrie 30 minutes après révélation.

Tableau XIII. A. Cobalt *seul* chromatographié — Diagrammes D_{XI} et D_{XII}. Concentration α-nitroso-β-naphtol: 50 mg dans 50 ml d'acétone.

Volume en ml	Concentration solution cobalt en μg/0,01 ml	Prise de cobalt en μg	Surfaces en mm²	Moyenne	Ecarts à la moyenne en mm²	Ecart en %
0,01	10	10	1150*	1149	+ 1	0,1
			1154		+ 5	0,5
			1145		— 4	0,4

* Voir Diagramme D_{IX}.

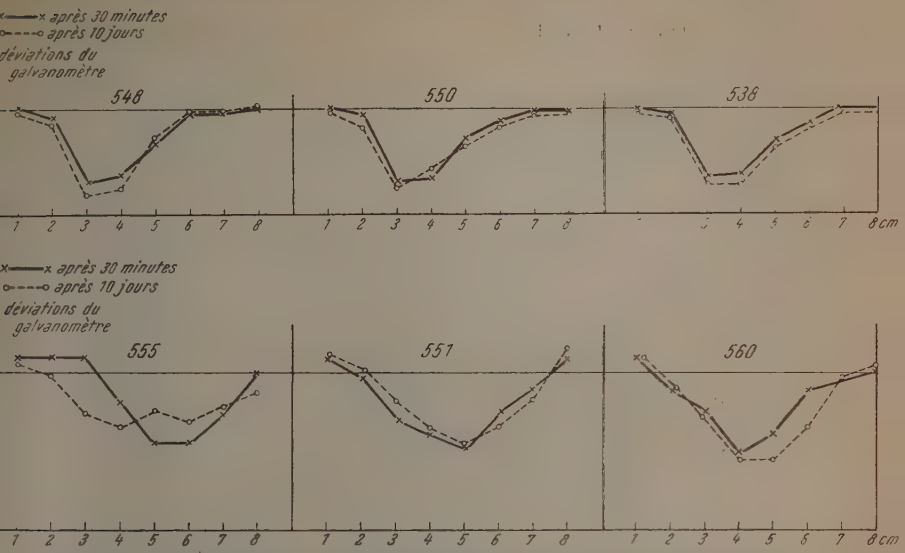


Fig. 5 en haut: Photométrie du cobalt en mélange chromatographié. Révélé par l'α-nitroso-β-naphtol dans l'acétone. Concentration: 1 μg Co mélange;
en bas: Photométrie du cobalt seul chromatographié. Révélé par l'α-nitroso-β-naphtol dans l'acétone. Concentration: 1 μg Co seul.

(Continuation du tableau.)

Volume en ml	Concentration solution cobalt en μg/0,01 ml	Prise de cobalt en μg	Surfaces en mm²	Moyenne	Ecarts à la moyenne en mm²	Ecart en %
			820		+ 3	0,3
0,007	10	7	815	817	— 2	0,2
			818		+ 1	0,1
			730		+ 5	0,7
0,005	10	5	710	725	— 15	2,0
			735		+ 10	1,0
			555		—	—
0,01	1	1	551	555	— 4	0,8
			560**		+ 5	1,0
			480		— 8	1,5
0,008	1	0,8	490	488	+ 2	0,4
			495		+ 7	1,4
			375		— 5	1,0
0,006	1	0,6	385	380	+ 5	1,0
			381		+ 1	0,2
			415		+ 59	16,0
0,004	1	0,4	450	356	+ 94	30,0
			205		— 151	45,0

** Voir Diagramme *D*X.

Tableau XIV. B. Cobalt *en mélange* chromatographié. Concentration α-nitroso-β-naphtol: 50 mg dans 50 ml d'acétone.

Volume en ml	Concentration solution cobalt en µg/0,01 ml	Prise de cobalt en µg	Surfaces en mm²	Moyenne	Ecarts à la moyenne en mm²	Ecart en %
			1160*		— 13	1,3
0,01	10	10	1170	1173	— 3	0,3
			1190		+ 17	1,7
			824		+ 2	0,2
0,007	10	7	828	822	+ 6	0,6
			815		— 7	0,7
			740		— 1	0,1
0,005	10	5	755	741	+ 14	2,0
			730		— 11	1,5
			550**		+ 5	1,0
0,01	1	1	548	545	+ 3	0,6
			538		— 7	1,4
			478		+ 9	1,8
0,008	1	0,8	470	469	+ 1	0,2
			460		— 9	1,8
			390		— 6	1,6
0,006	1	0,6	400	396	+ 4	1,0
			398		+ 2	0,5
			275		— 2	0,9
0,004	1	0,4	280	277	+ 3	1,0
			275		— 2	0,9

* Voir Diagramme D_{IX}.
** Voir Diagramme D_{X}.

II° Résultats des mesures des taches de cobalt en photométrie 10 jours après révélation.

Tableau XV. A. Cobalt *seul* chromatographié — Diagrammes D_{XIII} et D_{XIV}. Concentration α-nitroso-β-naphtol: 50 mg dans 50 ml d'acétone.

Volume en ml	Concentration solution cobalt en µg/0,01 ml	Prise de cobalt en µg	Surfaces en mm²	Moyenne	Ecarts à la moyenne en mm²	Ecart en %
			1080		— 13	1,0
0,01	10	10	1100	1093	+ 7	0,7
			1098		+ 5	0,5
			900		— 14	1,5
0,007	10	7	925	914	+ 11	1,2
			918		+ 4	0,4

(Continuation du tableau.)

Volume en ml	Concentration solution cobalt en µg/0,01 ml	Prise de cobalt en µg	Surfaces en mm²	Moyenne	Ecarts à la moyenne en mm²	Ecart en %
			800		— 5	0,6
0,005	10	5	810	805	+ 5	0,6
			804		— 1	0,1
			610		+ 1	0,2
0,01	1	1	600	609	— 9	1,0
			618		+ 9	1,0
			510		+ 1	0,2
0,008	1	0,8	515	509	+ 6	1,2
			503		— 6	1,2
			430		+ 4	0,9
0,006	1	0,6	420	426	— 6	1,4
			427		+ 1	0,2
			390		+ 4	1,0
0,004	1	0,4	385	386	— 1	0,3
			383		— 3	1,0

Tableau XVI. B. Cobalt en mélange chromatographié. Concentration α-nitroso-β-naphtol: 50 mg dans 50 ml d'acétone.

Volume en ml	Concentration solution cobalt en µg/0,01 ml	Prise de cobalt en µg	Surfaces en mm²	Moyenne	Ecarts à la moyenne en mm²	Ecart en %
			1080		—	—
0,01	10	10	1070	1080	— 10	1,0
			1092		+ 12	1,2
			935		— 8	0,8
0,007	10	7	942	943	— 1	0,1
			953		+ 10	1,0
			816		—	—
0,005	10	5	820	816	+ 4	0,5
			813		— 3	0,3
			611		—	—
0,01	1	1	610	611	— 1	0,16
			613		+ 2	0,32
			512		— 2	0,4
0,008	1	0,8	520	514	+ 6	1,2
			511		— 3	0,6
			432		+ 1	0,2
0,006	1	0,6	434	431	+ 3	0,7
			426		— 5	1,0
			380		+ 2	0,5
0,004	1	0,4	385	378	+ 7	1,9
			369		— 9	2,3

Les mesures de surface sont faites au planimètre.

Les deux graphiques de photométrie du cobalt seul et en mélange chromatographié de concentrations 10 μg et 1 μg illustrent les 4 tableaux qui précèdent. Des graphiques identiques ont été dressés pour chacune des concentrations envisagées allant de 10 μg à 0,4 μg.

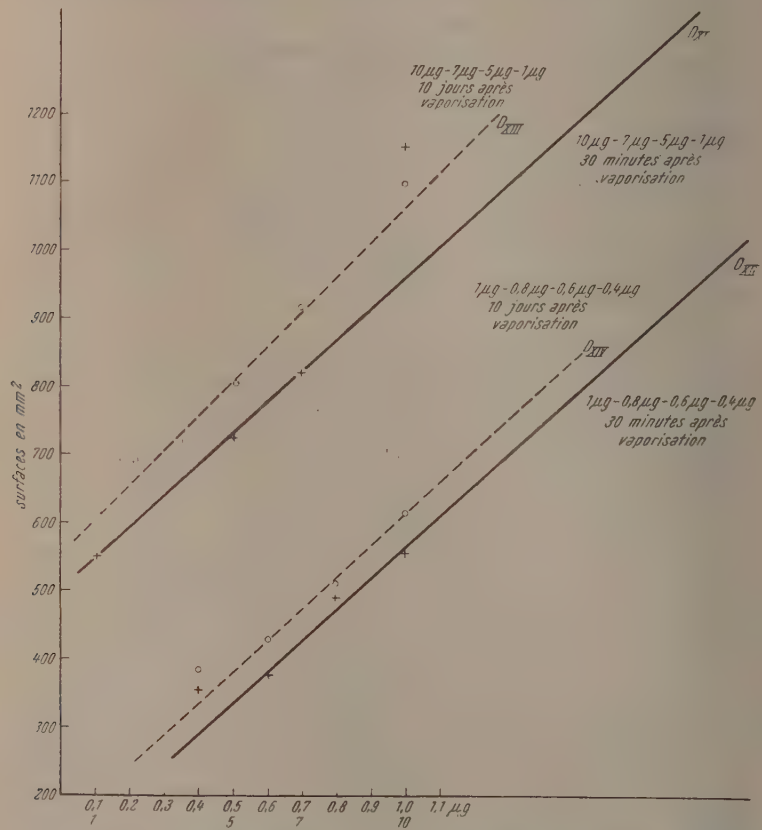

10 µg - 7 µg - 5 µg - 1 µg
10 jours après vaporisation
10 µg - 7 µg - 5 µg - 1 µg
30 minutes après vaporisation
1 µg - 0,8 µg - 0,6 µg - 0,4 µg
10 jours après vaporisation
1 µg - 0,8 µg - 0,6 µg - 0,4 µg
30 minutes après vaporisation
surfaces en mm²
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1,0 1,1 µg
1 5 7 10

Fig. 6. Diagramme de référence. Mesures photométriques du cobalt chromatographié. Révélation par α-nitroso-β-naphtol.

Le diagramme de référence est établi pour les concentrations allant de 10 μg à 0,4 μg avec les mesures photométriques prises 30 minutes après le séchage de la bandelette, vaporisée à l'α-nitroso-β-naphtol — ($D_{XI} - D_{XII}$). On peut en établir un second avec les mesures photométriques prises 10 jours après la vaporisation ($D_{XIII} - D_{XIV}$). Dans le

second cas, le diagramme se situe au-dessus de celui que nous avons établi après 30 minutes: la coloration s'intensifie au cours du temps. Il est donc important de mesurer après le même temps.

Conclusions concernant la photométrie du cobalt chromatographié.

1° Révélé par l'acide sulfhydrique et l'ammoniaque.

La méthode peut être considérée comme bonne puisqu'elle nous donne une réponse en une vingtaine de minutes.

De plus, ici, sans rien changer à notre technique expérimentale, nous parvenons à doser 0,4 μg de cobalt, la précision de la mesure étant de 2,5% dans le cas du cobalt seul chromatographié (Tableau XI) et de 2 à 3% pour le cobalt chromatographié d'un mélange cobalt-cuivre-zinc (Tableau XII).

2° Révélé par l'α-nitroso-β-naphtol en solution acétonique.

Si nous nous sommes adressées à une autre méthode de révélation pour la photométrie du cobalt c'est pour éviter d'une part le travail avec l'acide sulfhydrique et, d'autre part, pour essayer d'obtenir une méthode encore plus rapide, tout en restant précise. Les résultats consignés dans les tableaux XIII et XIV montrent que la méthode de révélation par l'α-nitroso-β-naphtol acétonique est très bonne. Pour une concentration de 0,6 μg de cobalt, la limite de sensibilité se situe entre 1% pour le cobalt *seul chromatographié* et 1,6% pour le cobalt *chromatographié d'un mélange cobalt-cuivre-zinc*. La sensibilité reste environ la même 10 jours après la révélation (Tableaux XV et XVI). Un simple examen des diagrammes dressés semble indiquer que la concentration de 0,4 μg de cobalt doit être à la limite de sensibilité de la méthode.

Nous avons observé d'autre part que les points correspondants à une concentration de 10 μg ne se placent jamais sur les diagrammes: nous pensons que l'intensité de la coloration est telle, que pour cette concentration, l'opacité est trop grande, pour être mesurable avec le photomètre rudimentaire dont nous disposions.

Si nous tenons compte des 3 méthodes de dosage du cobalt que nous avons étudiées, nous pouvons préconiser la photométrie des taches par révélation à l'α-nitroso-β-naphtol acétonique pour un contrôle quantitatif de la chromatographie: elle est excessivement rapide, puisque la révélation est instantanée et sa précision est de l'ordre de grandeur de celle obtenue par absorptiométrie.

Expression des résultats de la photométrie.

Il est courant de porter en ordonnée les logarithmes des déflections galvanométriques et en abscisse les unités de longueur correspondant

aux déplacements des bandelettes devant la fente et la cellule photoélectrique, pour obtenir des surfaces qui sont, par la suite, planimétrées et exprimées en mm². Le diagramme de référence est construit à l'aide de points obtenus ainsi pour des concentrations données. Notre façon de procéder a toujours été différente et nous a conduit à des diagrammes photométriques ayant *exactement* la même allure que celle du diagramme obtenu plus haut. Pour l'obtenir, nous portions en ordonnée les déflections galvanométriques et en abscisse les unités de longueur correspondant aux déplacements des bandelettes devant la fente et la cellule photoélectrique. Les diagrammes comparatifs des surfaces planimétrées ont été dressés dans les deux cas pour du cobalt chromatographié et séparé d'un mélange aux concentrations de 10, 7, 5 et 1 μg. La révélation est faite par l'α-nitroso-β-naphtol acétonique. Nous pouvons dresser un tableau des surfaces trouvées par les deux méthodes et en calculer les écarts.

Tableau des mesures photométriques.

Concentration de Cobalt μg (1)	Surfaces planimétrées en f (élongations) (2)	Surfaces planimétrées en f (logarithmes des élongations) (3)	Ecarts relatifs % $\frac{(2)-(3)}{(2)} \times 100$
10	1160	1020	14
7	824	812	1,5
5	740	723	2,3
1	550	577	4,9

Nous voyons donc que, à l'exception de la concentration de 10 μg de cobalt (non mesurable ici), les écarts entre les résultats logarithmiques et les résultats non logarithmiques varient de 1,5 à 4,9%, ce qui justifie notre façon de procéder. Le point 10 μg peut une fois de plus être rejeté ici, comme il l'a été précédemment dans l'établissement des diagrammes de photométrie. La coloration obtenue pour cette concentration dépasse probablement la limite de sensibilité de la cellule photoélectrique: de ce fait, les résultats sont déjà faussés en ce qui concerne les mesures photométriques et les écarts sont exaltés par le calcul logarithmique.

Résumé.

Le cobalt a été séparé par chromatographie sur papier, au départ d'un mélange en solution 50% *v/v* chlorhydrique, contenant du cobalt, du cuivre et du zinc. Le contrôle de cette séparation a été effectué par absorptiométrie, titrimétrie et photométrie. *L'absorptiométrie* a été employée pour des concentrations allant de 10 à 0,5 μg. La sensibilité de la méthode est de 5 à 6,5%. *La photométrie* constitue également une excellente

méthode de dosage pour des concentrations allant de 10 à 0,4 μg. Elle se fait avec une précision de l'ordre de 2%. Elle présente l'avantage de se pratiquer directement sur le papier, ce qui constitue une économie de temps.

Zusammenfassung.

Ausgehend von einer 50 Volumprozent Salzsäure enthaltenden Lösung eines Gemisches von Kobalt, Kupfer und Zink wurde das Kobalt auf papierchromatographischem Wege abgetrennt. Die Kontrolle dieser Trennung wurde durch Absorptiometrie, durch Titrimetrie und durch Photometrie vorgenommen. Die Absorptionsmessung wurde für Konzentrationen von 0,5 bis 10 μg angewendet. Die Genauigkeit dieser Methode beträgt 5 bis 6,5%. Die Photometrie ist gleichfalls eine sehr gute Methode für die Bestimmung von 0,4 bis 10 μg. Sie läßt sich mit einer Genauigkeit von etwa 2% ausführen. Sie bietet den Vorteil, direkt auf dem Papier ausgeführt werden zu können, womit Zeit gespart wird.

Summary.

The cobalt has been separated by paper chromatography from a mixture, in 50% by volume of hydrochloric acid, containing also copper and zinc. This separation has been controlled by absorptiometry, titrimetry, and photometry. *Absorptiometry* was used for concentrations ranging from 10 to 0.5 μg. The sensitivity of the method is from 5 to 6.5%. *Photometry* is an equally satisfactory method for determining concentrations between 10 to 0.4 μg. It can be used with a precision of the order of 2%. It has the advantage of being carried out directly on the paper, which means an economy of time.

Bibliographie.

[1] *A. Lacourt* et *P. Heyndryckx*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 630.
[2] *A. Lacourt*, *J. Gillard* et *M. van der Walle*, Nature **166**, 225 (1950).
[3] *A. Lacourt* et *Gh. Sommereyns*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 604.
[4] *R. Dhyne*, Mémoire de licence. Université de Bruxelles, Juillet 1954.
[5] *H. Flaschka*, Mikrochem. **39**, 38 (1952).

Mikroanalytisches Laboratorium, VÚOS, Pardubice-Rybitví, ČSR.

Mikrobestimmung von Stickstoff, Schwefel, Chlor und Brom in organischen Stoffen.

Von

M. Večeřa.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. November 1954.)

Nach unseren Erfahrungen ist bei serienweise ausgeführten Elementaranalysen die größte Genauigkeit meist bei Methoden erreichbar, die einfach sind, nur ganz wenige Operationen umfassen und nicht zu komplizierte Apparaturen erfordern. Bei solchen Methoden gibt es auch weniger Fehlerquellen, die auch gewöhnlich leicht erkannt und schnell behoben werden können. Vor die Wahl mikroanalytischer Methoden für Serienanalysen gestellt, haben wir getrachtet, diesen Anforderungen so nahe als möglich zu kommen, wobei wir auch die Grundprinzipien einer guten mikroanalytischen Methodik, das ist Genauigkeit, Schnelligkeit und Universalität, berücksichtigten.

Zur Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen benützen wir die Methode von *Dumas-Zimmermann*, wofür wir einen einfachen elektrischen Verbrennungsofen konstruiert haben[1]. Bei automatischen Apparaturen werden durchwegs verschiebbare Brennöfen verwendet, deren Bewegung durch einen Motor mit einer Reihe von Übersetzungen oder auch mittels eines Elektronenröhrenzeitschalters gesteuert wird, der in einstellbaren Zeitintervallen mit Hilfe eines kleinen Servomotors den Ofen verschiebt. In unserer Praxis verwenden wir eine einfache automatische elektrische Apparatur (Abb. 1) mit festem Verbrennungsofen und Verbrennung der Substanz durch allmähliche Erhöhung der Temperatur. Der elektrische Ofen *2* ist so konstruiert, daß die Verbrennungstemperatur von 750° im Laufe von 8 Minuten erreicht wird. Den Verlauf der Temperatursteigerung in Abhängigkeit von der Zeit stellt Abb. 2 dar. Der Ofen *1* und *3* erhitzt das Rohr auf eine Temperatur von 750°. Der Ofen *3* dient zur Oxydation der Dämpfe bzw. der Spaltprodukte der Substanz, die durch Erhitzung im Ofen *2* entstehen und

in der ersten Phase der Verbrennung (das ist in der Zeit, wann der Azotometerhahn geschlossen bleibt) im Quecksilbergasbehälter aufgefangen

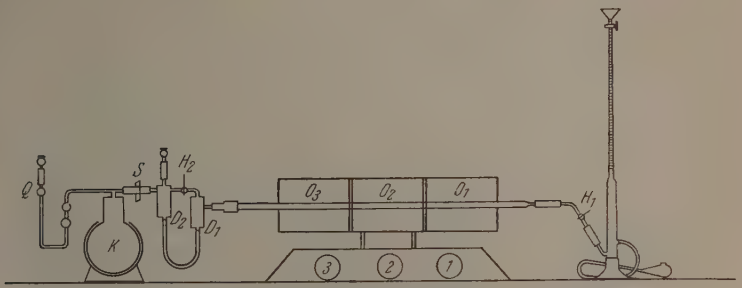


Abb. 1. Apparatur zur Mikrostickstoffbestimmung, Gesamtbild.
O_1, O_2, O_3 Elektrische Verbrennungsöfen; H_1, H_2 Hähne; D_1, D_2 Druckausgleichgefäße; K Kohlendioxydentwickler; S Klemmschraube; Q Quecksilberventil.

werden. Dieser Ofen hat sich besonders bei der Analyse flüssiger Substanzen bewährt. Bei der Stickstoffbestimmung nach der Arbeitsmethode *Zimmermanns*[2] haben wir bei einigen Flüssigkeiten zu niedrige Resultate konstatiert, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß es nicht gelang, die Dämpfe quantitativ zu verbrennen, da ein Anteil davon in den vorderen kühleren Rohrabschnitt überdestillierte und so der Verbrennung entging. Zur Erzielung richtiger Resultate erwies es sich als notwendig, dem verschiebbaren Brenner einen stabilen Ofen vorzuschalten. Die beschriebene Apparatur hat diese Schwierigkeiten zufriedenstellend überwunden.

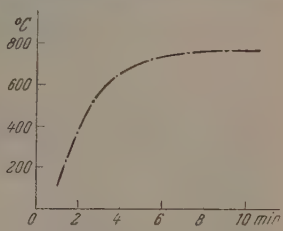


Abb. 2. Mikrostickstoffbestimmung. Temperaturanstieg im Ofen Nr. 2.

Damit die Öfen nach beendeter Verbrennung schnell abkühlen, wird durch den Zwischenraum zwischen Rohr und Ofenwänden Preßluft durchgeleitet. Die Funktion der Apparatur wurde mit Erfolg durch

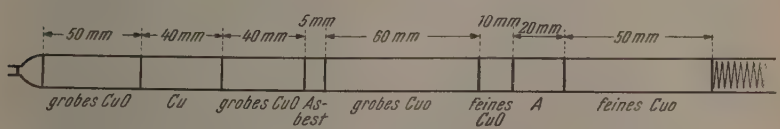


Abb. 3. Mikrostickstoffbestimmung, Verbrennungsrohr. *A* Substanz mit feinem CuO.

Analyse einer Reihe stickstoffhaltiger Substanzen sehr verschiedener Zusammensetzung erprobt. Ein Teil der Analysen ist in Tabelle 1 enthalten; gute Benützbarkeit des Apparates auch für manche Substanzen

(Phenylhydrazone, Osazone, Verbindungen mit Pyrimidinring), die für schlecht verbrennbar gelten, liegt an der Hand[3].

Tabelle 1. Stickstoffbestimmung.

Substanz	% N		Δ %
	Gefunden	Berechnet	
Benzylthiuroniumchlorid*	14,01	13,82	+ 0,19
	13,61	13,82	— 0,21
	13,69	13,82	— 0,13
	14,15	13,82	+ 0,35
	13,89	13,82	+ 0,07
	14,02	13,82	+ 0,20
	13,85	13,82	+ 0,03
	13,81	13,82	— 0,01
	13,73	13,82	— 0,09
	13,83	13,82	+ 0,01
Diphenylamin	8,17	8,28	— 0,11
Acetanilid	10,43	10,37	+ 0,06
Azobenzol	15,39	15,38	+ 0,01
Carbazol	8,32	8,37	— 0,05
Salicylaldehyd-p-nitrophenylhydrazon	16,47	16,33	+ 0,14
Antipyrin	14,77	17,88	— 0,11
Isatin	9,58	9,53	+ 0,05
Mercaptobenzthiazol	8,26	8,37	— 0,11
4-Sulphanilamido-2,6-dimethylpyrimidin	19,99	20,13	— 0,14
1-Methyl-2-phenylpyrrolidon-(5)	7,89	7,99	— 0,10
1-Methyl-2-äthylpyrrolidon-(5)	11,19	11,01	+ 0,18
m-Nitrotoluol	9,99	10,21	— 0,22
Anilin	14,86	15,04	— 0,18
Piperidin	16,56	16,45	+ 0,11
N-α-naphthyläthylendiamin	14,98	15,04	— 0,06

* Die Apparatur wird täglich mit Benzylthiuroniumchlorid überprüft. Es sind alle Resultate einer zehntägigen Arbeitsperiode angeführt.

Bei der Suche nach einer geeigneten mikroanalytischen Schwefelbestimmungsmethode haben wir unser Augenmerk zuerst auf *Zimmermanns* Arbeitsverfahren gerichtet[4]. Wir haben nach dieser Methode eine Reihe von Bestimmungen an Testsubstanzen ausgeführt, die Resultate waren aber schwankend. Es scheint, daß die Entwicklung dieser eleganten und schnellen Methode noch nicht abgeschlossen ist[5] und es wäre angezeigt, daß die Benützer der Methode ihre Erfahrungen publizieren.

Die zweite, in unseren Laboratorien benützte und in dieser Arbeit beschriebene Schwefelmikrobestimmungsmethode[14] beruht auf der Verbrennung der Substanz in einem Sauerstoffstrom über Platinkontakt im Quarzrohr, wobei die Oxyde des Schwefels mit Silber abgefangen

werden[6–10]. Diese Art der Schwefelbestimmung ist bisher nicht so häufig wie andere Methoden, obwohl die Hauptanforderungen einer mikroanalytischen Methode erfüllt zu sein scheinen. Neuere Arbeiten von *Stragand*[9] und *Zinneke*[10] bestätigen dies. Der erstgenannte Autor bestimmt den Schwefel gravimetrisch aus der Gewichtszunahme eines Silbernetzes, in Anwesenheit eines Halogens aber aus dem Gewichtsunterschied vor und nach der Extraktion des Silbersulfats aus dem Netz mit Wasser. *Zinneke* bestimmt im wäßrigen Auszug das Silber durch Titrieren mit Kaliumjodid in Gegenwart von Natriumnitrit gegen Stärkekleister als Indikator. Bei der in dieser Arbeit beschriebenen Methode haben wir im großen und ganzen die Arbeitsfolge *Zinnekes* beibehalten, haben aber versucht, die Methode durch Abänderung der Einrichtung

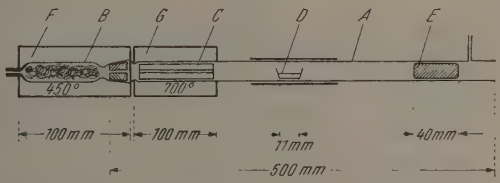


Abb. 4. Verbrennungs- und Absorptionsrohr zur Mikroschwefelbestimmung.
A Verbrennungsrohr; *B* Absorptionsrohr; *C* Pt-Kontakt; *D* Schiffchen mit Substanz; *E* Glaseinlage; *F*, *G* Heizöfen.

in dem Sinne zu präzisieren, daß mit kleineren Einwaagen gearbeitet werden kann. (Der Autor benützt Substanzeinwaagen von 7 bis 10 mg.)

Zinneke weist auf die Möglichkeit mechanischer Verluste beim Herausziehen des Silbernetzes hin, verursacht durch Abrieb an den Quarzrohrwänden, und schützt deshalb das Silbernetz durch Umwicklung mit Platindraht. Bei unserem Arbeitsverfahren benützen wir zum Abfangen der Oxyde des Schwefels ein abnehmbares, mit Silberspänen gefülltes Quarzröhrchen (Abb. 4), so daß die Möglichkeit mechanischer Verluste entfällt. Durch Benützung eines Absorptionsröhrchens wird auch die zweite mögliche Fehlerquelle, nämlich die Einwirkung der durch Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen entstehenden Salpetersäure auf das Silbernetz, eliminiert. Die Salpetersäure kondensiert im kühlen Abschnitt des Verbrennungsrohres und ist nach *Zinneke* vor dem Herausziehen des Netzes sorgfältig zu entfernen, da sie sonst Silber auflösen und dadurch höhere Resultate vortäuschen könnte. Bei der von uns vorgeschlagenen Apparatur kommt diese Fehlerquelle nicht in Betracht.

Die Apparatur ist schematisch in Abb. 4 dargestellt. Bei Durchführung der Analyse ist es notwendig, die Temperatur des Absorptionsröhrchens mit den Silberspänen auf 450° zu halten. Bei tieferen Temperaturen verläuft die Reaktion der Oxyde des Schwefels mit dem Silber

nicht quantitativ, bei höheren Temperaturen droht die Gefahr, daß Verluste durch thermische Dissoziation des Silbersulfats entstehen. Zur Titration der Silberionen im wäßrigen Extrakt kann eine 0,01-n Kaliumjodidlösung bei potentiometrischer Indikation des Äquivalenzpunktes benützt werden[10, 11]. Es wurde ein potentiometrischer Sprung von 300 bis 320 mV beobachtet. Gleich genau, aber schneller, ist die Titration mit 0,01-n Ammoniumrhodanidlösung gegen ein Ferrisalz als Indikator, wie sie von *Kainz* bei der Chlor- und Brombestimmung in organischen Substanzen benützt wird[12]. Bei Anwendung beider Titriermethoden ist es möglich, zur Analyse ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit der Resultate 1 bis 3 mg Substanz einzuwägen.

Durch Analyse einer Reihe sehr verschieden zusammengesetzter Substanzen konnten wir die allgemeine Anwendbarkeit der Methode beweisen[10]; ein Teil der Resultate ist in Tabelle 2 enthalten. Diese zeigen, daß die Methode genau und gut reproduzierbar ist. Wir haben Schwefel in Substanzen bestimmt, die Stickstoff, Halogene (auch Fluor), Phosphor, Quecksilber und Alkalimetalle enthielten. Schwer verbrenn-

Tabelle 2. Schwefelbestimmung.

Substanz	% S		Δ %
	Gefunden	Berechnet	
Benzylthiuroniumchlorid*	15,98	15,82	+ 0,17
	16,11	15,82	+ 0,29
	16,09	15,82	+ 0,27
	15,78	15,82	— 0,04
	15,85	15,82	+ 0,03
	15,95	15,82	+ 0,13
	16,17	15,82	+ 0,35
	15,66	15,82	— 0,16
	15,72	15,82	— 0,10
	15,72	15,82	— 0,10
Sulfocarbanilid	14,02	14,05	— 0,03
α-Toluolsulfonamid	18,71	18,73	— 0,02
Tetraäthylthiuramdisulfid	43,02	43,25	— 0,23
Diäthylsulfid	35,38	35,55	— 0,17
Thioharnstoff	42,23	42,12	+ 0,11
1,4-Naphthylaminsulfonsaures Natrium	12,99	13,07	— 0,08
1,3,4-Xylolsulfonsaures Natrium	15,24	15,40	— 0,16
3-Fluor-4-methoxybenzylthiuroniumchlorid	12,91	12,79	+ 0,12
2-Merkaptobenzthiazol-Hg-Salz	23,94	24,06	— 0,12
Triphenyl-2,4-dichlorbenzylphosphoniumbisulfat	6,19	6,17	+ 0,02

* Die Apparatur wird wöchentlich mit Benzylthiuroniumchlorid überprüft. Es sind alle Resultate einer zehnwöchentlichen Arbeitsperiode angeführt.

bare Substanzen und solche, die Phosphor und Alkalimetalle enthielten, verbrannten wir unter Zusatz von Vanadiumpentoxyd[10]. Es gelang uns vorläufig noch nicht, Silber-, Blei- und Bariumsalze von Sulfosäuren mit Erfolg zu analysieren, die wir unter Zusatz von Silikagel und Vanadiumpentoxyd allein bzw. vermischt mit Soda zu verbrennen versuchten. Gute Resultate konnten wir bei flüssigen und bei stark schwefelhaltigen Substanzen verzeichnen, wo andere Methoden oft wenig genaue Resultate liefern.

Es ist unsere Absicht, für serienweise Mikrobestimmung von Chlor und Brom die schnelle und universale Methode von *Kainz*[12] einzuführen. Vorläufig ist es uns nicht gelungen, die geforderte Genauigkeit zu erreichen; auch in diesem Falle wäre eine Publikation analytischer Erfahrungen erwünscht. *Schöniger*[13] hat unlängst auf die Schwierigkeiten beim Schmelzen der organischen Substanz mit Kalium hingewiesen und empfohlen, an Stelle von Kalium Magnesium zu verwenden.

Die serienweise Mikrobestimmung von Chlor und Brom führen wir nach einer modifizierten Methode von *Pregl-Dennstedt* durch[15]. Nach Verbrennung der Substanz im Quarzrohr und Absorption der Halogene in verdünntem Wasserstoffperoxyd titrierten wir das Halogenid mit Quecksilber(II)-nitrat oder -perchlorat gegen Diphenylcarbazon als Indikator[16]. Da die merkurimetrische Titration gegen Diphenylcarbazon als Indikator an ein enges p_H-Bereich gebunden ist, haben wir untersucht, in welchem Maße sich kleine p_H-Änderungen, die praktisch bei der Titration der Absorptionslösung nach Verbrennung einer organischen Substanz auftreten können, auswirken[17]. Diese Aciditätsveränderungen können hervorgerufen werden

a) durch freie, in der Maßlösung enthaltene Salpetersäure,

b) durch bei der Titration gebildete und der titrierten Halogenwasserstoffsäure nach der Gleichung

$$2\,HCl(2\,HBr) + Hg(NO_3)_2 = HgCl_2(HgBr_2) + 2\,HNO_3$$

äquivalente Salpetersäure,

c) durch bei der Verbrennung stickstoff- oder schwefelhaltiger Substanzen entstehende Salpeter- bzw. Schwefelsäure.

Wir haben den Einfluß der Aciditätsänderungen auf den Titrationsendpunkt (siehe „Experimenteller Teil") untersucht. Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Es hat sich gezeigt, daß Aciditätsänderungen nach b und c den Verlauf der Titration praktisch nicht beeinflussen; es ist daher nicht nötig, die Absorptionslösung vor der Titration zu neutralisieren. Noch weniger merklich sind begreiflicherweise Änderungen der Acidität nach a, da eine richtig hergestellte Quecksilber(II)-nitratlösung bloß 0,1 bis 0,2 mg freie Salpetersäure/ml enthält. Noch weniger freie Säure ist in einer Quecksilber(II)-perchloratlösung ent-

halten, da dieses Salz durch Wasser nicht hydrolysiert wird und daher zur Auflösung von Quecksilberoxyd die theoretisch erforderliche Menge Perchlorsäure genügt. Als gut erfaßbares Ende der Titration betrachten wir den Farbumschlag von rosa nach violett. Da zur Erzielung einer

Tabelle 3.

Versuch Nr.	Gemessen ml 0,01-n HCl	Zugesetzt ml 0,01-n HNO_3	Verbraucht ml 0,01-n $Hg(NO_3)_2$
1	1,00	0,6	1,005
2	2,00	0,6	2,01
3	3,00	0,6	3,01
4	4,00	0,6	4,02
5	1,00	1,2	1,005
6	2,00	1,2	2,02
7	3,00	1,2	3,01
8	4,00	1,2	4,02
9	1,00	0,6	1,01
10	2,00	0,6	2,01
11	3,00	0,6	3,02
12	4,00	0,6	4,02
13	1,00	0,6	1,00
14	2,00	0,6	2,00
15	3,00	0,6	3,01
16	4,00	0,6	4,02

Tabelle 4. Halogenbestimmung.

Substanz	% Cl[Br] Gefunden	% Cl[Br] Berechnet	Δ %
1-Chloranthrachinon*	14,56	14,61	— 0,05
	14,59	14,61	— 0,02
	14,73	14,61	+ 0,12
	14,66	14,61	+ 0,05
	14,47	14,61	— 0,14
	14,60	14,61	— 0,01
	14,76	14,61	+ 0,15
	14,53	14,61	— 0,08
	14,93	14,61	+ 0,32
	14,30	14,61	— 0,31
1-Bis-(p-chlorphenyl)-2,2,2-trichloräthan	50,21	50,01	+ 0,20
Chloralid	66,03	65,91	+ 0,12
α-Bromisovalerylcarbamid	35,70	35,82	— 0,12
Tribromphenol	72,28	72,47	— 0,19
1,2-Dibromäthan	85,22	85,07	+ 0,15

* Die Apparatur wird wöchentlich mit 1-Chloranthrachinon überprüft. Es sind alle Resultate einer zehnwöchentlichen Arbeitsperiode angeführt.

violetten Färbung ein gewisser Überschuß der Maßlösung nötig ist, der sich um so mehr auswirkt, je kleiner der Gesamtverbrauch ist, muß ein gewisses Volumen (0,03 bis 0,06 ml) als Indikatorkorrektur subtrahiert werden.

Zur Titration benützen wir nun vorteilhaft eine 0,005-n Quecksilber-(II)-perchloratlösung; auch in dieser Verdünnung ist der Farbumschlag am Ende der Titration gut sichtbar und man kann weniger Substanz zur Einwaage nehmen. Nach der im experimentellen Teil beschriebenen Arbeitsmethode wurde an einigen Testsubstanzen eine Reihe von Chlor- und Brombestimmungen vorgenommen. Die Resultate sind summarisch in Tabelle 4 zusammengestellt.

Experimenteller Teil.

Die Mikrobestimmung des Stickstoffs.

Einrichtung. Ausführlich werden nur jene Apparaturbestandteile beschrieben, die von der Standardeinrichtung nach *Zimmermann*[2] abweichen.

Elektrische Öfen: Keramische Röllchen mit Innendurchmesser 16 mm, Außendurchmesser 30 mm, 120 mm lang. An der Außenseite sind sie am Rande mit spiralförmig geführten Einschnitten versehen, in denen die Heizspirale liegt. Der Heizkörper des ersten Ofens wurde durch Umwicklung von 10 m Kanthaldraht, ⌀ 0,45 mm, hergestellt, für den zweiten und dritten Ofen wurde der Heizkörper auf gleiche Art aus 8,8 m Draht gewickelt.

Verbrennungsrohr: Quarz, Länge 500 mm, Innendurchmesser 8 bis 9 mm. Mit Quecksilber gefüllte Druckausgleichgefäße wurden nach *Zimmermann* aus dickwandigem Glas hergestellt, der Innendurchmesser beider Gefäße betrug 30 mm, die Höhe 90 mm.

Kohlensäuregenerator: Ein Dewardgefäß, 2 l fassend, mit Glaswatte isoliert. 1 kg feste Kohlensäure reicht ungefähr 14 Tage.

Arbeitsfolge. Die Arbeitsfolge wird nur dort ausführlich beschrieben, wo sie von der Standardarbeitsmethode *Zimmermanns*[2] abweicht.

Einwaage: Es wird soviel Substanz eingewogen, daß das Stickstoffvolumen 0,3 bis 0,5 ml beträgt. Feste Stoffe werden in ein Quarzschiffchen eingewogen, Flüssigkeiten in Kapillaren mit Kaliumchlorat eingesaugt. Die Kapillargröße wählen wir so, daß nach Einsaugen oberhalb der Flüssigkeit nur ein minimales Volumen Luft zurückbleibt. In einen Vakuumexsikator legen wir das Gefäß mit der Substanz, tauchen die Kapillarspitze unter ihre Oberfläche und evakuieren mittels Wasserstrahlpumpe, solange aus der Kapillare Luftblasen entweichen. Dann heben wir vorsichtig den Unterdruck auf und saugen damit die Flüssigkeit in die Kapillare. Diese wird dann herausgenommen und die

in der Haarkapillare zurückgehaltenen Flüssigkeitsreste durch Zentrifugieren entfernt. Nach Zuschmelzen der Haarkapillare wird die Kapillare mit Äther abgewaschen und abgewischt. Wenn es notwendig ist, die Substanz zur Analyse frisch zu destillieren (Basen), legen wir die gewogenen Kapillaren in den Hals eines Destillierkölbchens, verdrängen die Luft durch Stickstoff und destillieren, eventuell unter Vakuum (höher siedende Substanzen). Nach Beseitigung des Unterdruckes fährt man wie oben angegeben fort.

Die *Rohrfüllung* wird in üblicher Weise hergestellt und ist aus Abb. 3 ersichtlich. Das Ende der Füllung bildet eine 3 cm lange Kupferspirale.

Substanzverbrennung (Abb. 1): Alle Teile der Apparatur werden verbunden, der Ofen 1 eingeschaltet und gleichzeitig mit dem Ausspülen der Apparatur mit Kohlendioxyd begonnen. Nach 3 Minuten wird auf Mikrobläschen geprüft. Dann schließen wir die Hähne K_1 und K_2, schalten Ofen 3 und nach weiteren 5 Minuten Ofen 2 ein. Nach 12 bis 15 Minuten gleichen wir das Niveau in den Quecksilbergefäßen aus und öffnen den Hahn K_1. Durch vorsichtiges Heben des Gefäßes N_1 erhöhen wir das Quecksilberniveau auf den ursprünglichen Stand und stellen mittels Schraubenquetschhahn den Eintritt der Blasen ins Azotometer auf 4 bis 5 in der Sekunde ein. Nach 5 Minuten wird Ofen 2 und 3 ausgeschaltet. Den Ofen 1 schalten wir dann aus, wenn sich die Bläschengröße den Mikrobläschen nähert (ungefähr nach 5 bis 10 Minuten, vom Stickstoffvolumen abhängig), gleichzeitig wird die Preßluftkühlung eingeschaltet. Nach Erreichen der Mikrobläschen schalten wir das Azotometer ab und nach 15 Minuten wird das Volumen abgelesen. Das Resultat wird in üblicher Weise aus dem Stickstoffvolumen nach Abzug einer 2%igen Korrektur errechnet. Bei serienweiser Arbeit (2 Azotometer, 2 Verbrennungsrohre) dauert eine Analyse 50 Minuten.

Die Mikrobestimmung des Schwefels.

Einrichtung. Der maßgebende Teil der Apparatur ist schematisch in Abb. 4 wiedergegeben, ausführlich werden bloß jene Details beschrieben, die von der Standardeinrichtung abweichen. Die Apparatur besteht aus folgenden Teilen: Gasbehälter, Volumen 5 l, gefüllt mit Sauerstoff aus Stahlflaschen, Blasenzähler, gefüllt mit 50%iger Kalilauge, und U-Rohr mit Magnesiumperchlorat- und Natronasbestschicht; Verbrennungsrohr aus Quarz, Innendurchmesser 9 mm, Länge 500 mm, versehen mit Kapillare für Sauerstoffzuführung, abgeschlossen mit einem Schliffdorn; Platinkontaktkörper 80 mm lang; Quarzabsorptionsrohr, 100 mm lang, gefüllt mit frei eingelegten Silberspänen, mit Außenschliff versehen. Geht am anderen Ende in eine Kapillare über, die so dimensioniert ist, daß bei der Extraktion des Silbersulfats das Wasser abtropft, aber nicht strömt. Mariottesche Flasche, Inhalt 1,5 l.

Gas- oder *elektrische Öfen.* Der erste Ofen (Abb. 3) wird auf 450° aufgeheizt, der zweite auf 750°.

Potentiometrische Einrichtung, womöglich für gleichzeitige Ausführung zweier Titrationen; Skalenbereich 700 mV.

Elektroden: Silbermeßelektrode und als Bezugselektrode gesättigte Kalomellösung; Flüssigkeitsbrücke (7% KNO_3), von der Titrationslösung durch eine Glasfritte getrennt. Es wird in geschwärzten, magnetisch gerührten Bechern titriert.

Zur Titration dient eine 0,01-n Kaliumjodidlösung aus einer Mikrobürette; der Faktor wird in gleicher Weise wie bei der eigentlichen Bestimmung gegen eine abgewogene Menge Silbersulfat eingestellt.

Visuell wird mit 0,01-n Ammoniumrhodanidlösung aus einer Mikrobürette titriert, als Indikator werden 5 Tropfen einer 30%igen Ferriammoniumsulfatlösung zugefügt, der Faktor wird auf eine abgewogene Menge Silbersulfat eingestellt. Auf die Verfärbung des Indikators wird ein Blindwert von zirka 0,020 ml abgerechnet.

Arbeitsfolge: Substanzeinwaage: 1 bis 3 mg Substanz werden in ein Platinschiffchen eingewogen; zu schwer verbrennbaren bzw. Phosphor und Alkalimetalle enthaltenden Substanzen fügen wir eine zehnfache Menge von Vanadiumpentoxyd zu. In diesem Falle wird das Schiffchen in ein 50 mm langes Quarzröhrchen eingelegt, mit dem zusammen es in das Verbrennungsrohr eingeschoben wird. Flüssige Stoffe wiegen wir in Kapillaren mit Kaliumchlorat ein.

Die Apparatur stellen wir nach Abb. 4 zusammen. Der Sauerstoffstrom wird auf 10 ml pro Minute eingestellt, dann schalten wir den Ofen, der das Absorptionsrohr mit den Silberspänen erhitzt (450°) und den Ofen für den Platinkontakt (750°) ein. Das Schiffchen mit der Substanz wird eingeschoben, binnen 15 bis 20 Minuten wird in üblicher Weise mittels verschiebbaren Brenners die Substanz verbrannt und nachträglich in 5 bis 10 Minuten das Rohr nachgeglüht. Dann wird das Absorptionsröhrchen abgenommen, ein neues an dessen Stelle gebracht und die Apparatur ist für die nächste Bestimmung vorbereitet.

Die Extraktion des Silbersulfats wird mit heißem Wasser aus einer Spritzflasche in Dosen von zirka 5 ml, im ganzen mit 40 ml Wasser ausgeführt. Wie wir feststellen konnten, ist die Extraktion nach den ersten 30 ml Wasser beendet. Der Extrakt tropft direkt in den Titrierbecher.

Die potentiometrische Titration des Silbersulfats wird wie üblich ausgeführt. Der Verbrauch wird errechnet oder graphisch bestimmt. Die Flüssigkeit ist intensiv zu rühren, direktes Licht muß ferngehalten werden.

Die visuelle Titration des Silbersulfats mit 0,01-n Ammoniumrhodanid verläuft wie üblich[12], vom Verbrauch wird ein Blindwert subtrahiert.

Die Mikrobestimmung von Chlor und Brom. Einfluß der Acidität auf den Titrationsverlauf (s. Tabelle 3).

Verschiedene Mengen 0,01-n Salzsäure wurden mit 0,01-n Merkurisalz gegen Diphenylcarbazon als Indikator (0,16 ml 1% alkoholische Lösung) titriert, und zwar:

a) nach Zufügen von 0,6 ml 0,1-n Salpetersäure (Versuch 1 bis 4),

b) nach Neutralisierung mit 0,01-n Natronlauge und Versetzen mit 0,6 ml 0,1-n Salpetersäure (Versuche 14 bis 16),

c) nach Versetzen mit 1,2 ml 0,1-n Salpetersäure und 0,5 ml 0,1-n Schwefelsäure (Versuche 9 bis 13).

Ein Zusatz von 0,6 ml 0,1-n Salpetersäure (1,2 minus 0,6 ml) entspricht mengenmäßig ungefähr der Salpetersäure, die durch Verbrennung von 4 mg Substanz mit einem Gehalt von 20% N entstehen würde, falls der gesamte Stickstoff in Salpetersäure übergeht. Ein Zusatz von 0,5 ml 0,1-n Schwefelsäure entspricht mengenmäßig der durch Verbrennung von 4 mg Substanz mit 20% S entstehenden Schwefelsäure.

Die Bestimmung von Chlor und Brom.

Die Apparatur ist ausführlich in der Literatur beschrieben[15].

Reagenzien. 0,01-n Quecksilber(II)-nitrat wird durch Verdünnung von 50 ml 0,1-n $Hg(NO_3)_2$ mit Wasser auf 500 ml bereitet.

0,01-n Quecksilber(II)-perchlorat: 1,85 g Quecksilberoxyd werden in 4 ml 30%iger Perchlorsäure (d = 1,20) warm gelöst, mit 50 ml Wasser verdünnt, filtriert, das Filter gewaschen und das Filtrat mit Wasser auf 1 l aufgefüllt.

0,005-n Quecksilber(II)-perchlorat wird in gleicher Weise bereitet, Auffüllung auf 2 l.

Die Faktoren der Maßlösungen werden gegen Natriumchlorid (für Cl-Bestimmung) und Natriumbromid (für Br-Bestimmung) in gleicher Weise wie bei der eigentlichen Bestimmung eingestellt. Die beiden Faktoren sind etwas verschieden.

Weiters wurde halogenfreies, 5%iges Wasserstoffperoxyd verwendet, zirka 0,1-n Salpetersäure und 1%ige alkoholische Diphenylcarbazonlösung. Die Arbeitsfolge ist in der Literatur ausführlich beschrieben[15]. Die Perlen im Verbrennungsrohr werden mit 5%igem Wasserstoffperoxyd benetzt. Die Einwaage wird je nach Halogengehalt zu 1 bis 5 mg Substanz gewählt. Nach beendeter Verbrennung, die 30 bis 40 Minuten erfordert, wird das Rohr mit 10 ml redestilliertem Wasser in einen 50 ml fassenden Titrierbecher ausgespült, ein Platintetraeder zugefügt und der Peroxydüberschuß ausgekocht (2 bis 3 Minuten). Nach Abkühlung werden 0,6 ml 0,1-n Salpetersäure und 0,16 ml Indikatorlösung zugefügt und tropfenweise unter intensivem Rühren titriert. Die anfangs gelbliche

Lösung wird vor dem Ende der Titration blaßrosa, nach Erreichen der Äquivalenz schlägt der Farbton in violett um. Gleichartig verläuft ein Blindversuch: 10 ml redestilliertes Wasser + 0,6 ml 0,1-n HNO_3 + + 0,16 ml Indikator werden auf den gleichen violetten Farbumschlag titriert, was 0,03 bis 0,06 ml Titrierlösung erfordert.

Zusammenfassung.

Bewährte Methoden zur Mikrobestimmung von Stickstoff, Schwefel, Chlor und Brom in organischen Substanzen werden beschrieben. Für die gasvolumetrische Stickstoffbestimmung nach *Dumas-Zimmermann* wurde eine einfache automatische, elektrische Apparatur mit stabilem Verbrennungsofen konstruiert. Zur Mikrobestimmung des Schwefels dienen Reaktionen der Oxyde des Schwefels mit metallischem Silber; das entstandene Silbersulfat wird nach Extraktion aus der Adsorptionsvorlage titrimetrisch bestimmt. Durch Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom über Silberkontakten und Absorption in Perhydrol gewonnene Chlor- oder Bromionen werden mit Quecksilberperchlorat gegen Diphenylcarbazon als Indikator titrimetrisch bestimmt.

Die Verwendbarkeit der beschriebenen Methoden wird durch Analysenresultate von Substanzen verschiedenster Zusammensetzung dokumentiert.

Summary.

A description is given of well tested methods for the microdetermination of nitrogen, sulfur, chlorine, and bromine in organic materials. A simple automatic electrical apparatus with a stable combustion furnace has been constructed for the gas-volumetric determination of nitrogen after *Dumas-Zimmermann*. Reactions of sulfur oxides with metallic silver are used for the microdetermination of sulfur; the resulting silver sulfate is extracted from the absorption vessel and determined by titration. By burning the sample in a stream of oxygen over silver contacts and absorption in perhydrol, any chlorine or bromine ions can be determined titrimetrically with mercury perchlorate in the presence of diphenylcarbazone as indicator. The applicability of the methods described is documented by analytical data obtained with materials of various compositions.

Résumé.

Description des méthodes éprouvées pour la microdétermination de l'azote, du soufre, du chlore et du brome dans des produits organiques. On a construit un appareil électrique automatique simple comportant un four électrique stabilisé à combustion pour la détermination de l'azote d'après *Dumas-Zimmermann*. Pour la microdétermination du soufre, on utilise les réactions des oxydes de soufre avec l'argent métallique; du récipient d'absorption on extrait le sulfate d'argent formé et le dose par titration. La combustion de la substance dans un courant d'oxygène sur support d'argent et absorption des gaz dans le perhydrol permet la détermination des ions chlore et brome

par titrage avec le perchlorate de mercure en présence de diphénylcarbazone comme indicateur. L'utilisation des méthodes décrites est justifiée par les données analytiques relatives à des produits de compositions diverses.

Literatur.

[1] *M. Večeřa*, Chem. Listy **47**, 1090 (1953).
[2] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 42 (1943).
[3] *R. T. Milner* und *S. Sherman*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **8**, 331 (1936). — *F. D. Haymann* und *S. Adler*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 197 (1937).
[4] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 15 (1943); **35**, 80 (1950); **40**, 162 (1952).
[5] *F. Zinneke*, Z. analyt. Chem. **132**, 175 (1951). — *W. Kirsten* und *C. Carstens*, Analyt. Chim. Acta **5**, 272 (1951). — *G. Bussman*, Helv. Chim. Acta **33**, 1566 (1950).
[6] *M. Dennstedt*, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, 3. Aufl. Hamburg: Meißner. 1919.
[7] *E. W. D. Huffman*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 53 (1940); Mikrochem. **24**, 218 (1938); **25**, 384 (1938).
[8] *R. Belcher* und *C. E. Spooner*, J. Chem. Soc. London **1943**, 313.
[9] *G. L. Stragand* und *H. W. Safford*, Analyt. Chemistry **21**, 625 (1949).
[10] *F. Zinneke*, Z. analyt. Chem. **132**, 175 (1951).
[11] *I. M. Kolthoff* und *J. J. Lingane*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 2457 (1936).
[12] *G. Kainz*, Mikrochem. **39**, 1 (1952).
[13] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 74.
[14] *M. Večeřa*, Chem. Listy **48**, 613 (1954).
[15] *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, neubearbeitet von *H. Roth*, 6. Aufl. Wien: Springer-Verlag. 1947.
[16] *J. N. Dubský* und *J. Trtílek*, Chem. Listy **27**, 385 (1933); Mikrochem. **15**, 95 (1934).
[17] *M. Jureček* und *M. Večeřa*, Chem. Listy **46**, 620 (1952).

Laboratório da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasilien.

Prüfung auf reduzierende organische Verbindungen mit o-Dinitrobenzol in der Tüpfelanalyse.

Von

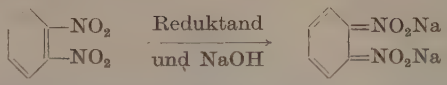
F. Feigl und **L. Vokač.**

(Eingelangt am 27. Dezember 1954.)

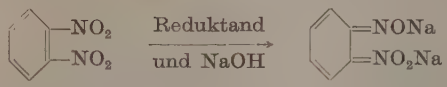
Die Prüfung auf das Reduktionsvermögen von organischen Verbindungen ist in der qualitativen organischen Analyse als Vor- oder Orientierungsprobe von diagnostischem Wert, weil Eintritt oder Ausbleiben gewisser Redoxreaktionen Hinweise für weitere Prüfungen bieten. In der Tüpfelanalyse ist zu diesem Zweck bisher das Verhalten gegenüber Jodsäure, Phosphormolybdänsäure, Fehling- und Tollen-Reagens in Betracht gezogen worden[1]. Mit diesen Reagenzien (insbesondere mit den drei letztgenannten) sowie auch mit Nessler-Reagens reagieren jedoch Angehörige vieler Verbindungsklassen, so daß eine auch bei Vorproben erwünschte Selektivität nicht besteht. Da die chemische Literatur Angaben über eine Reduktion von farblosen o- und p-Dinitrobenzolen zu farbigen Produkten enthält, die auf eine Selektivität schließen ließen, erschien es von Interesse, die Verwertung dieser Nitroverbindungen als Reagenzien auf reduzierende Verbindungen zu überprüfen.

Meisenheimer[2] hat bei o- und p-Dinitrobenzol zuerst festgestellt, daß deren alkoholisch-alkalische Lösungen auf Zusatz von Stannit, Alkalisulfid oder Hydroxylamin blauviolett bzw. orangefarben werden. Später hat *Bose*[3] gefunden, daß reduzierende Zucker alkalische Lösungen von o-Dinitrobenzol blauviolett färben und darauf einen Makronachweis solcher Zucker begründet. Von *Pesez* und *Poirrier*[4] wird angegeben, daß auch Polyphenole, Ascorbinsäure, Phenylhydrazin und Hydrazobenzol die Farbreaktionen mit o- und p-Dinitrobenzol bewirken. Über den Chemismus der Farbreaktionen bestehen zwei verschiedene Auffassungen, die darin übereinstimmen, daß farbige Alkalisalze von chinoiden Stickstoffsäuren gebildet werden. Nach *Meisenheimer* (l. c.) handelt es sich

bei o-Dinitrobenzol um den Übergang in Di-Alkalisalze des o-Diaci-Dihydro-Dinitrobenzols.



Nach *Kuhn* und *Weygand*[5] entsteht unter intermediärer Bildung von o-Nitroso-Nitrobenzol das chinoide Dialkalisalz einer o-Nitrol-Nitrosäure.



Es ist anzunehmen, daß mit p-Dinitrobenzol analog gebaute p-chinoide Salze entstehen dürften.

Die Farbreaktionen erfolgen je nach Menge und Natur der reduzierenden Verbindungen teils in der Kälte, teils nach kurzem Erwärmen. Zur Alkalisierung kann Lauge, Soda oder Ammoniak verwendet werden.

Wir haben das Verhalten von 40 Verbindungen geprüft, die mit Phosphormolybdänsäure, dem unspezifischesten Reagens auf oxydable Verbindungen, unter Bildung von Molybdänblau reagieren. Nachdem durch Vergleichsversuche festgestellt worden war, daß im allgemeinen die Farbreaktion mit o-Dinitrobenzol empfindlicher ist als die mit der p-Verbindung, wurde für den Tüpfelnachweis lediglich die o-Verbindung herangezogen. Wenn eine geringere Empfindlichkeit des Nachweises ausreicht, kann das leichter zugängliche und billigere p-Dinitrobenzol verwendet werden.

Arbeitsweise:

In eine Mikroeprouvette wird ein Tropfen der zu prüfenden wäßrigen oder alkoholischen Lösung oder ein Stäubchen der festen Probe gebracht und nacheinander je ein Tropfen einer gesättigten alkoholischen Lösung von o-Dinitrobenzol und 0,5-n Natronlauge zugesetzt. Man erhitzt kurz (nicht länger als höchstens eine Minute) über freier Flamme. Je nach der Menge an reduzierenden Stoffen entsteht eine mehr oder weniger intensive Blau-Violettfärbung.

Nach vorstehendem Verfahren waren nachweisbar:

2,5 μg	Brenzcatechin	20 μg	Benzoesäurehydrazid
25 „	Brenzcatechindisulfosäure	25 „	Nicotinsäurehydrazid
10 „	Hydrochinon	5 „	Glucose
5 „	Pyrogallol	10 „	Lactose
10 „	Gerbsäure	10 „	Maltose
10 „	Ascorbinsäure	5 „	1-Sorbose
5 „	Phenylhydrazinchlorid	5 „	Dextrose
7 „	p-Nitrophenylhydrazin	5 „	Benzoin

Ferner wurde der Eintritt der Farbreaktion festgestellt bei 2,4-Dinitrophenylhydrazin, Phenylhydroxylamin, Hydrazobenzol, Adrenalin, Glycerinaldehyd, Arabinose, Rhamnose, Xylose und α-Gallacturonsäure.

Aus obiger Aufstellung (die auch von anderer Seite stammende Beobachtungen enthält) ist ersichtlich, daß in die Farbreaktion mit o-Dinitrobenzol durchwegs Verbindungen eintraten, die infolge Wasserstoffabgabe Reduktionsmittel sind; die selektive Wirkung des o-Dinitrobenzols beruht darauf, daß es als Akzeptor für Wasserstoff fungieren kann. Da Aldehyde nicht reagieren, ist die Reduktionswirkung von Aldosen auf die Abgabe der mit x bezeichneten H-Atome der Atomgruppe —$\overset{x}{\text{C}}\text{H}(\text{O}\overset{x}{\text{H}})$—CHO zurückzuführen. Es sind dies dieselben Wasserstoffatome, die bekanntlich bei der Bildung von Phenylosazonen der Aldosen die reduktive Aufspaltung von Phenylhydrazin in Anilin und Ammoniak herbeiführen.

Wir danken an dieser Stelle dem Conselho Nacional de Pesquisas für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Zusammenfassung.

Organische Verbindungen, die in alkalischer Lösung als Wasserstoffdonatoren fungieren, reduzieren alkoholisch-alkalische Lösungen von o- und p-Dinitrobenzol zu blauvioletten bzw. orangefarbigen wasserlöslichen Alkalisalzen von chinoiden Stickstoffsäuren. Die empfindliche Redoxreaktion mit o-Dinitrobenzol kann in der Tüpfelanalyse als selektive Vorprüfung verwendet werden. Die bei 16 Verbindungen ermittelten Erfassungsgrenzen liegen zwischen 2 und 25 μg reduzierender Substanz im Tropfen.

Summary.

Organic compounds, wich function in alkaline solution as hydrogen donors, reduce alcoholic-alkaline solutions of o- and p-dinitrobenzene to blue-violet or orange water soluble alkali salts of quinoidal nitrogen acids. The sensitive redox reaction with o-dinitrobenzene can be utilized in spot test analysis as selective preliminary test. The detection limits of the sixteen compounds studied range between 2 and 25 μg of the reducing material in drops.

Résumé.

Les composés organiques fonctionnant comme donateurs d'hydrogène en milieu alcalin, réduisent les solutions alcalines-alcooliques d'o- et p-dinitrobenzène en formant de sels alcalins solubles dans l'eau d'acides quinoidales de l'azote, de coloration bleu-violet ou orange. La réaction redox sensible avec l'o-dinitrobenzène peut être utilisée comme test

préliminaire sélectif dans l'analyse à la touche. Les limites de détection des seize composés étudiés se placent entre 2 et 25 μg de produit réducteur par goutte.

Literatur.

[1] *F. Feigl*, Spot Tests, 4. Aufl. New York: Elsevier 1954. S. 98.

[2] *J. Meisenheimer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 4174 (1903); **39**, 2526 (1906); **50**, 1161 (1919); vgl. auch *R. D. Block* und *D. Bolling*, J. Biol. Chem. **129**, 1 (1932).

[3] *P. K. Bose*, Z. analyt. Chem. **87**, 110 (1932).

[4] *M. Pesez* und *P. Poirrier*, Méthodes et réactions de l'analyse organique. Paris: 1954. S. 7, 10, 21.

[5] *R. Kuhn* und *F. Weygand*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1969 (1936).

Laboratório da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasilien.

Nachweis von Natriumhyposulfit und Natriumsulfoxylat-Formaldehyd in der Tüpfelanalyse.

Von

F. Feigl und **L. Hainberger** S. J.

(Eingelangt am 27. Dezember 1954.)

In der voranstehenden Abhandlung[1] wurde gezeigt, daß organische Verbindungen, die in alkalischer Lösung als Wasserstoffdonatoren gegenüber o- und p-Dinitrobenzol fungieren, durch die dabei erfolgende Bildung von farbigen Alkalisalzen chinoider Stickstoffsäuren nachweisbar sind, was eine bequeme Vorprüfung auf diese Gruppe von reduzierenden Verbindungen in der Tüpfelanalyse ermöglicht. Bei einschlägigen Versuchen wurde gefunden, daß nur relativ wenige anorganische Reduktoren ein analoges Verhalten zeigen. Die bereits von *Meisenheimer*[2] erkannte Reduktion der Dinitrobenzole zu violetten bzw. orangefarbigen Produkten durch alkalische Lösungen von Stannit, Hydroxylamin und Alkalisulfiden ist nach unseren Beobachtungen auch anzutreffen bei Hydrazin, sowie bei Natriumhyposulfit ($Na_2S_2O_4$) und Natriumsulfoxylat-Formaldehyd ($CH_2O \cdot NaHSO_2 \cdot 2\,H_2O$). Da in der Tüpfelanalyse bisher keine Nachweise für die genannten Sauerstoffverbindungen des zweiwertigen Schwefels beschrieben worden sind, war es naheliegend, hierfür die Redoxreaktionen mit den beiden Nitrobenzolen zu verwerten.

Zunächst läßt sich eine sehr schnelle Unterscheidung zwischen Natriumhyposulfit und Natriumsulfoxylat-Formaldehyd (Rongalit) darauf begründen, daß die erstgenannte Verbindung (gelöst und in fester Form) bei Zimmertemperatur und bei Kühlung mit alkoholisch-ammoniakalischen Lösungen von o- oder p-Dinitrobenzol sofort unter Violett- bzw. Orangefärbung reagiert, während die Formaldehydverbindung nur langsam oder gar nicht reagiert.

Arbeitsweise:

In einer Mikroeprouvette werden 1 bis 2 Tropfen einer gesättigten alkoholischen Lösung von o- oder p-Dinitrobenzol mit einem Tropfen konz.

Ammoniak vermischt und einige mg der festen Probe zugesetzt. Natriumhyposulfit bewirkt sofortige Blauviolett- bzw. Orangefärbung, während Natriumsulfoxylat-Formaldehyd zunächst gar nicht einwirkt und erst nach einigen Minuten eine leichte violette bzw. rosa Färbung auftritt, deren Intensität langsam zunimmt. Trägt man die Salze in die mit Eiswasser gekühlten Reagenslösungen ein, so erfolgt mit Rongalit auch nach stundenlangem Stehen keine Farbreaktion, während Natriumhyposulfit die Färbungen sofort hervorruft, die nach längerem Stehen abblassen und verschwinden.

Unterschiede in der Geschwindigkeit der Redoxreaktionen von festem Natriumhyposulfit und Natriumsulfoxylat-Formaldehyd mit o- oder p-Dinitrobenzol sind nur bei Zimmertemperatur oder bei Kühlung deutlich erkennbar. In der Wärme verlaufen die Redoxreaktionen schnell und mit verd. wäßrigen Lösungen der beiden Salze.

Bestimmungen der Erfassungsgrenze der Farbreaktionen mit Natriumhyposulfit lassen sich nicht durchführen, weil wäßrige Lösungen dieses nur in trockener Form beständigen Salzes durch Luftsauerstoff sehr schnell oxydiert werden. Zur Bestimmung der Erfassungsgrenze des auch in wäßrigen Lösungen recht stabilen Rongalits wurde von einer Stammlösung ausgegangen, deren Gehalt nach *de Bacho*[3] und *Wollak*[4] ermittelt worden war.

Es hat sich gezeigt, daß für Zwecke der Tüpfelanalyse das p-Dinitrobenzol ein viel empfindlicheres Reagens auf Rongalit ist als die isomere o-Verbindung (beim Nachweis reduzierender organischer Verbindungen ist das Umgekehrte der Fall[1]). Die besten Bedingungen für den Nachweis bestehen bei Verwendung alkoholisch-ammoniakalischer Lösungen des Reagens und Erwärmung; hierbei bleiben Vergleichsproben farblos (bei ätzalkalischen Lösungen wird die Vergleichsprobe gelb, was die Erkennung einer Orangefärbung erschwert). Ein weiterer Vorteil bei Verwendung der p-Verbindung ist, daß die durch Rongalit bewirkte Färbung einige Stunden beständig ist, was bei der o-Verbindung nicht der Fall ist.

Arbeitsweise:

In einer Mikroeprouvette wird ein Tropfen einer gesättigten alkoholischen Lösung von p-Dinitrobenzol mit einem Tropfen konz. Ammoniak versetzt und nach Zusatz eines Tropfens der Probelösung zirka eine halbe Minute über freier Flamme erhitzt. Je nach der Menge an Rongalit oder Natriumhyposulfit (frisch bereitete Lösung) entsteht eine Orange- oder Rosafärbung.

Erfassungsgrenze: 3 μg Natriumsulfoxylat-Formaldehyd.
Verdünnungsgrenze: 1 : 16000.

Eine sichere Identifizierung von Rongalit (und zugleich auch die Unterscheidung von Natriumhyposulfit) ermöglicht der zusätzliche Nachweis des darin enthaltenen Formaldehyds. Hierzu kann mit einer kleinen, aber wesentlichen Abänderung der Originalvorschrift die von *Eegriwe*[5] beschriebene Farbreaktion mit Chromotropsäure dienen.

Arbeitsweise:

In einem Mikrotiegel wird eine minimale Menge der festen Probe oder der Trockenrückstand eines Tropfens der Probelösung mit einem Tropfen einer kalt bereiteten Lösung oder Suspension von Chromotropsäure in konz. Schwefelsäure versetzt und über freier Flamme gelinde erwärmt. Bei Anwesenheit von Rongalit entsteht eine Violettfärbung.

Erfassungsgrenze: 0,5 μg Natriumsulfoxylat-Formaldehyd.
Verdünnungsgrenze: 1 : 100000.

Da Natriumsulfoxylat-Formaldehyd bei Erhitzen (bereits ab 125°) unter Abgabe von Formaldehyd zerfällt[6], so kann zum Nachweis auch die Umsetzung von Formalindampf mit dem Chromotropsäure-Reagens herangezogen werden. Die Erhitzung der Probe und der Kontakt von Formaldehyddampf mit einem hängenden Tropfen des Reagens kann in dem hierfür in der Tüpfelanalyse empfohlenen Apparat[7] leicht durchgeführt werden. Diese Art des Nachweises besitzt eine Erfassungsgrenze von 0,02 μg Natriumsulfoxylat-Formaldehyd im Tropfen (1 : 2500000).

Außer der oben beschriebenen Unterscheidung von Natriumhyposulfit und Natriumsulfoxylat-Formaldehyd mittels alkoholisch-ammoniakalischer Lösungen von o- oder p-Dinitrobenzol unter Kühlung kann auch eine von *Jelley*[8] empfohlene Farbreaktion mit 0,02%iger ammoniakalischer Lösung von Naphtholgelb (Natriumsalz des 2,4-Dinitro-1-Naphthols) verwendet werden. Es entsteht hierbei mit Natriumhyposulfit eine Rotfärbung, während Rongalitlösungen nicht reagieren. Der Chemismus dieser Farbreaktion ist nicht bekannt. Nach unseren Erfahrungen ist sie nicht zuverlässig. Bringt man in die Vertiefung einer Tüpfelplatte oder in eine Mikroeprouvette 1 bis 2 Tropfen der Naphtholgelb-Lösung und fügt einige mg der festen Probe hinzu, so entsteht auch mit Rongalit, obgleich langsam (schneller bei gelinder Erwärmung), eine Rotfärbung. Die Prüfung mit Naphtholgelb scheint demnach nur innerhalb bestimmter Konzentrationsgrenzen zur Unterscheidung zwischen Natriumhyposulfit und Rongalit charakteristisch zu sein. Für eine solche Unterscheidung ist die Verwertung des verschiedenen Verhaltens der beiden Schwefelverbindungen gegenüber den Dinitrobenzolen vorzuziehen. Die Angaben von *Jelley*, daß Sulfide, Sulfite, Thiosulfate, Hydroxylamin und Hydrazin mit ammoniakalischer Naphtholgelb-Lösung nicht reagieren, sind zutreffend. Nach unseren Versuchen besteht auch keine Reaktionsfähigkeit gegenüber reduzierenden Zuckern und Ascorbinsäure. Daraus darf wohl geschlossen werden, daß der Chemismus der Farbreaktion mit Naphtholgelb ein anderer ist als der Chemismus der Farbreaktionen mit o- und p-Dinitrobenzol, wenngleich auch bei Naphtholgelb eine Reduktion der im Molekül enthaltenen Nitrogruppen wahrscheinlich ist.

Wie eingangs erwähnt, reagieren mit alkoholisch-alkalischen Lösungen von o- und p-Nitrobenzol außer Natriumhyposulfit und Natriumsulfoxylat-Formaldehyd noch Hydroxylamin, Hydrazin, Zinn(2)-Salze und Alkalisulfide unter Violett- bzw. Orangefärbung. In der Praxis dürfte bei der Prüfung auf Hyposulfit und Sulfoxylat wohl kaum mit der Anwesenheit der drei erstgenannten Verbindungen zu rechnen sein. Hingegen können geringe Mengen Alkalisulfid in technischen Präparaten enthalten sein. Eine Beeinträchtigung des Rongalitnachweises mit o- oder p-Nitrobenzol durch anwesendes Alkalisulfid kann behoben werden, wenn man die Probelösung in der Kälte mit Bleicarbonat schüttelt (Bleisulfidbildung), filtriert oder zentrifugiert und die Prüfung mit dem Filtrat (Zentrifugat) anstellt. Eine vorherige Prüfung auf Sulfid mit Nitroprussidnatrium ist nicht zulässig, da auch Natriumhyposulfit und Natriumsulfoxylat-Formaldehyd mit Nitroprussidnatrium eine grüne bis blaue Färbung geben[8].

Wir danken an dieser Stelle dem Conselho Nacional de Pesquisas für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Zusammenfassung.

Natriumhyposulfit und Natriumsulfoxylat-Formaldehyd (Rongalit) reduzieren in alkalisch-alkoholischer Lösung o- und p-Dinitrobenzol zu wasserlöslichen violetten bzw. orangefarbenen Verbindungen (Alkalisalze chinoider Stickstoffsäuren). Bei Zimmertemperatur und unter Kühlung reagiert lediglich Natriumhyposulfit, was dessen Unterscheidung von Natriumsulfoxylat-Formaldehyd ermöglicht. Für Zwecke der Tüpfelanalyse ist die Verwendung einer alkoholisch-ammoniakalischen Lösung von p-Dinitrobenzol und Erwärmen empfehlenswert, wodurch 3 μg Rongalit nachweisbar sind.

Zur Identifizierung von Rongalit wird der Nachweis des darin enthaltenen Formaldehyds durch die Farbreaktion mit Chromotropsäure nach *Eegriwe* verwendet. Dieser Nachweis kann direkt mit der festen Probe oder indirekt mit dem durch Erhitzen abgespaltenen Formaldehyd geführt werden. Die hierbei erreichten Erfassungsgrenzen sind 0,5 bzw. 0,02 μg Rongalit.

Eine Überprüfung der von *Jelley* empfohlenen Farbreaktion auf Natriumhyposulfit hat gezeigt, daß Reaktionslosigkeit gegenüber Rongalit nicht besteht, wenn feste Materialien untersucht werden.

Summary.

Sodium hyposulfite and sodium sulfoxylate-formaldehyde (Rongalite) in alkaline-alcoholic solution reduce o- and p-dinitrobenzene to watersoluble violet or orange compounds (alkali salts of quinoidal nitrogen acids). At room temperature and under cooling, only sodium hyposulfite reacts and thus it

can be distinguished from sodium sulfoxylate-formaldehyde. In spot testing, it is better to use an alcohol-ammoniacal solution of the p-dinitrobenzene and to warm. Under these conditions, 3 μg Rongalite can be detected.

The color reaction of formaldehyd with chromotropic acid (after *Eegriwe*) can be used to identify Rongalite since the latter contains formaldehyde. This test may be made directly on the solid sample or indirectly by splitting off the formaldehyde by heat. The detection limits obtained are 0.5 and 0.02 μg Rongalite, respectively.

A check of the color reaction for sodium hyposulfite recommended by *Jelley* has shown, that Rongalite reacts if solid samples are tested.

Résumé.

L'hyposulfite de sodium et le sulfoxylate de sodium-formaldéhyde (Rongalite) réduit, en solution alcaline-alcoolique, l'o- et le p-dinitrobenzène en formant de composés violet ou orangé, solubles dans l'eau (sels alcalins d'acides quinoidales de l'azote). A la température ambiante et en refroidissant, seul l'hyposulfite de sodium réagit; on peut ainsi le distinguer du sulfoxylate de sodium-formaldéhyde. Pour l'analyse à la touche, il est préférable d'employer une solution alcoolique ammoniacale de p-dinitrobenzène et de chauffer. Dans ces conditions on peut détecter 3 μg de Rongalite.

Pour identifier la Rongalite on peut employer la réaction colorée de la formaldéhyde avec l'acide chromotropique (suivant *Eegriwe*). On peut faire l'essai directement sur l'échantillon solide ou indirectement par dégagement de formaldéhyde sous l'action de la chaleur. Les limites de détection sont 0,5 et 0,2 μg, respectivement. Un contrôle de la réaction colorée pour l'hyposulfite de sodium recommandée par *Jelley* a montré que la Rongalite réagit lorsqu'on essaye des échantillons solides.

Literatur.

[1] *F. Feigl* und *L. Vokač*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 101.
[2] *J. Meisenheimer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 4174 (1903).
[3] *F. de Bacho*, Giorn. chim. ind. ed appl. **3**, 501 (1921).
[4] *R. Wollak*, Z. analyt. Chem. **80**, 1 (1930).
[5] *E. Eegriwe*, Z. analyt. Chem. **110**, 22 (1937).
[6] *G. Panizzon*, Melliand Textilber. **12**, 119 (1931).
[7] Vgl. *F. Feigl*, Spot Tests, 4. Aufl., Bd. I. New York: Elsevier. 1954. S. 46.
[8] *E. E. Jelley*, Analyst **55**, 34 (1930).
[9] *E. Commanducci*, Bull. chim. pharm. **57**, 101 (1918).

Laboratório da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasilien.

Notiz zum Nachweis von Formaldehyd nach Eegriwe.

Von

F. Feigl und L. Hainberger S. J.

(Eingelangt am 27. Dezember 1954.)

Bei den Versuchen zur Verwendung der von *Eegriwe* beschriebenen Farbreaktion auf Formaldehyd mit Chromotropsäure (Violettfärbung) zur Identifizierung von Rongalit[1] wurde folgende Beobachtung gemacht: Wird die Originalvorschrift befolgt, die die Verwendung von 2 ml 72%iger Schwefelsäure als Lösungsmittel für Chromotropsäure und 10 Minuten Erwärmen mit einem Tropfen der Probelösung vorsieht, so ist der Nachweis von Rongalit weitaus weniger empfindlich, als wenn man einen Tropfen chromotropsäurehältige konz. Schwefelsäure auf den Trockenrückstand eines Tropfens der Probelösung einwirken läßt. Die größte Empfindlichkeit wird erreicht, wenn thermisch abgespaltener Formaldehyd in der Gasphase mit dem Chromotropsäurereagens in Kontakt kommt. Diese auffälligen Empfindlichkeitsunterschiede sind wohl darauf zurückzuführen, daß die Schwefelsäure bei der *Eegriwe*-Reaktion (deren Chemismus noch nicht bekannt ist) wahrscheinlich zunächst als Kondensationsmittel wirkt, wodurch eine Diarylmethylenverbindung entsteht, die ihrerseits zu einer farbigen chinoiden Verbindung oxydiert wird. Diese beiden Effekte werden offenbar durch konz. Schwefelsäure schneller und weitergehend erreicht als durch eine 2 : 3 verd. Schwefelsäure, wie ursprünglich vorgeschrieben.

Es bestehen demnach die besten Bedingungen für den Formaldehydnachweis darin, ein Gemisch von Chromotropsäure und konz. Schwefelsäure als Reagens zu verwenden und dieses auf thermisch abgespaltenen Formaldehyd oder auf eine feste wasserfreie Verbindung dieses Aldehyds einwirken zu lassen. Letzteres kann bei Vorliegen von wäßrigen oder alkoholischen Lösungen von Formaldehyd herbeigeführt werden durch Zusatz von Ammoniak und Eindampfen. Hierbei entsteht und hinterbleibt Hexamethylentetramin. Bei Einwirkung von konz. Schwefelsäure,

die stets etwas Wasser enthält, erfolgt Verseifung dieser Verbindung unter Bildung von Ammoniumsulfat und Freilegung von Formaldehyd.

Eine Überprüfung des Verhaltens von Hexamethylentetramin hat gezeigt, daß nach Abdampfen eines Tropfens der verd. Lösung und Zusatz eines Tropfens des Chromotropsäurereagens 0,025 μg Hexamethylentetramin nachweisbar sind. Wird der Trockenrückstand auf zirka 300 bis 400° erhitzt, so sublimiert Hexamethylentetramin und kommt in der Gasphase mit dem Reagens in Kontakt. Auf diese Weise sind noch 0,0025 μg Hexamethylentetramin an einer schwachen Violettfärbung erkennbar, wenn der hängende Tropfen auf eine Tüpfelplatte abgestreift wird. Bei Berücksichtigung des Umstandes, daß der tatsächliche Formaldehydgehalt in Hexamethylentetramin 40% beträgt, sind demnach die Erfassungsgrenzen des modifizierten *Eegriwe*-Nachweises außerordentlich gering; sie entsprechen Verdünnungsgrenzen (auf CH_2O berechnet) von 1 : 5000000, bzw. 1 : 50000000 gegenüber der Verdünnungsgrenze 1 : 360000 bei der bisher üblichen Ausführungsform.

Einer generellen direkten Verwendung von in konz. Schwefelsäure gelöster Chromotropsäure zum Nachweis von festen Formaldehydverbindungen im Gemisch mit anderen organischen Verbindungen steht im Wege, daß konz. Schwefelsäure viele organische Verbindungen (vor allem Kohlehydrate), durch Wasserentzug karamellisiert oder verkohlt, was eine sichere Erkennung der für die *Eegriwe*-Reaktion charakteristischen Violettfärbung verhindert oder erschwert. Es empfiehlt sich daher, zunächst das Reaktionsbild bei der Erwärmung des Probenmaterials mit konz. Schwefelsäure festzuhalten. Besteht keinerlei Veränderung oder ist diese nur geringfügig, so kann die Prüfung mit dem Chromotropsäurereagens bedenkenlos vorgenommen werden. Anderenfalls ist die thermische Zersetzung vorzunehmen und der abgespaltene Formaldehyd in gleicher Weise wie bei der Identifizierung von Rongalit in der Gasphase nachzuweisen.

Literatur.

[1] *F. Feigl* und *L. Hainberger S. J.*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 105.

Laboratório da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasilien.

Unterscheidung von Naphthol- und Naphthylaminsulfonsäuren durch Tüpfelreaktionen.

Von

F. Feigl und **L. Hainberger** S. J.

(Eingelangt am 7. Januar 1955.)

I. Nachweis von Naphtholsulfonsäuren.

Bei schnell und weitgehend verlaufenden chemischen Umsetzungen anorganischer und organischer Verbindungen ermöglicht der Überschuß eines Reaktionspartners häufig den Nachweis kleiner Mengen eines anderen Reaktionspartners. Diese Regel gilt auch für das System Formaldehyd—Chromotropsäure—konz. Schwefelsäure, da die darin auftretende Violettfärbung nicht nur den Nachweis von Formaldehyd[1], sondern, wie wir feststellen konnten, auch den von Chromotropsäure (1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure) erlaubt. Gemäß dem Konzept der analytischen Gruppenwirkung bei organischen Verbindungen[2] durfte erwartet werden, daß Farbreaktionen auch mit andern Naphtholsulfonsäuren erfolgen würden. Tatsächlich reagierten sieben von acht diesbezüglich geprüften Säuren bereits in kleinen Mengen (am besten in fester Form) mit konz. Schwefelsäure und Formaldehyd unter Violett-, Rot- oder Rotbraunfärbung; in vereinzelten Fällen konnte eine charakteristische Fluoreszenz im UV-Licht festgestellt werden. Im Gegensatz dazu bleiben Naphthylaminsulfonsäuren bei gleicher Behandlung sowie auch bei Erwärmung unverändert. Dieses Verhalten ermöglicht eine bequeme Unterscheidung von hierher gehörigen Sulfonsäuren.

Versuche zur Isolierung der farbigen Reaktionsprodukte von Naphtholsulfonsäure waren bisher ohne Erfolg, so daß über den Chemismus der Farbreaktion noch keine bestimmten Aussagen gemacht werden können. Bei Berücksichtigung des verschiedenen Verhaltens von Naphthol- und Naphthylaminsulfonsäuren sowie der Unentbehrlichkeit von konz. Schwefelsäure für das Zustandekommen der Farbreaktion dürften jedoch

folgende Teilreaktionen gelten: Die konz. Schwefelsäure bewirkt zunächst eine Kondensation von Formaldehyd mit den farblosen Naphtholsulfonsäuren zu Diarylmethanverbindungen, die in den Arylgruppen OH- und SO_3H-Gruppen enthalten. Da derartige Verbindungen keine chromophoren Gruppen besitzen, so ist die Annahme naheliegend, daß die Farbigkeit durch eine zusätzliche Oxydation von —OH- zu chinoiden =O-Gruppen zustande kommt. Daß diese Oxydation nicht durch Luftsauerstoff, sondern durch konz. Schwefelsäure (unter deren Reduktion zu schwefeliger Säure) bewirkt wird, zeigt sich daran, daß bei Ersatz der Schwefelsäure durch syrupöse Phosphorsäure keine Farbreaktion auftritt, obwohl letztere ein ebenso gutes Wasserentziehungsmittel ist wie konz. Schwefelsäure. Es scheint demnach, daß die hier erwähnten Farbreaktionen von Naphtholsulfonsäuren hinsichtlich ihres Chemismus in enger Beziehung stehen zu den Farbreaktionen von aromatischen Verbindungen mit Formaldehyd-Schwefelsäure nach *Le Rosen*[3], bei denen ein analoger Reaktionsmechanismus angenommen worden ist[4].

In Übereinstimmung mit der Annahme einer Kondensation und Oxydation durch konz. Schwefelsäure ist die Empfindlichkeit der Farbreaktionen am größten, wenn jede Verdünnung durch Wasser ausgeschaltet wird. Es empfiehlt sich daher, die Naphtholsulfonsäuren (allenfalls deren Alkalisalze) in fester wasserfreier Form zur Reaktion zu bringen und an Stelle einer Mischung von konz. Schwefelsäure und 40%igem Formaldehyd eine Mischung von Hexamethylentetramin und konz. Schwefelsäure (aus der Formaldehyd abgespalten wird, vgl. vorstehende Abhandlung[7]) als Reagens zu verwenden.

Arbeitsweise:

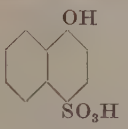
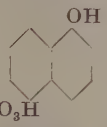
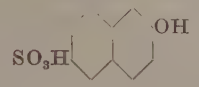
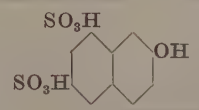
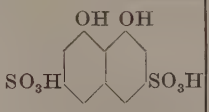
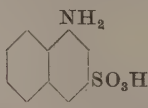
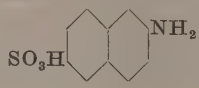
In einer Mikroeprouvette wird ein Stäubchen der festen Probe oder der Trockenrückstand eines Tropfens der wäßrigen Probelösung mit einigen mg Hexamethylentetramin und 1 bis 2 Tropfen konz. Schwefelsäure vereinigt. Je nach der Menge an Sulfonsäure entsteht eine mehr oder weniger intensive Violett-, Rot- oder Braungelbfärbung. Lediglich bei der Chromotropsäure ist gelinde Erwärmung erforderlich. Zur Feststellung einer etwaigen Fluoreszenz der farbigen Produkte dient eine Analysenquarzlampe, wobei zu beachten ist, daß manche Glassorten fluoreszieren.

Nach obiger Vorschrift wurden die in nachstehender Tabelle angeführten reinsten Naphthol- und Naphthylaminsulfonsäuren geprüft*. Die Tabelle enthält Angaben über Farbe und Fluoreszenz bei Mengen von 0,25 mg Sulfonsäure, sowie die Erfassungsgrenzen der Nachweise.

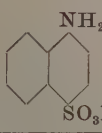
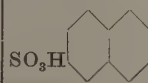
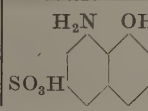
---

* Die reinsten Säuren wurden uns von der Firma CIBA, Basel, zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle danken.

Tabelle.

Sulfonsäuren	Formel	Verhalten gegenüber $(CH_2)_6N_4$ + + konz. H_2SO_4	
		Farbe (Fluoreszenz)	Erfassungsgrenze μg
α-Naphthol-4-sulfonsäure		dunkelbraun (zitronengelb)	1 (0,1)
α-Naphthol-5-sulfonsäure		orange (zitronengelb)	1 (0,1)
α-Naphthol-6-sulfonsäure		rotbraun (gelbgrün)	2 (1)
β-Naphthol-7-sulfonsäure		orange (keine Fluoreszenz)	2
2,3-Dioxynaphthalin-6-sulfonsäure		rot (keine Fluoreszenz)	3
β-Naphthol-6,8-disulfonsäure		keine Reaktion	
1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure		violett (keine Fluoreszenz)	0,5
α-Naphthylamin-3-sulfonsäure		keine Reaktion	
β-Naphthylamin-6-sulfonsäure		keine Reaktion	

(Fortsetzung der Tabelle)

Sulfonsäuren	Formel	Verhalten gegenüber $(CH_2)_6N_4$ + + konz. H_2SO_4	
		Farbe (Fluoreszenz)	Erfassungsgrenze µg
α-Naphthylamin-4-sulfonsäure		keine Reaktion	
β-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure		keine Reaktion	
8-Amino-α-naphthol-3,6-disulfonsäure		rotbraun (keine Fluoreszenz)	1

Obwohl noch nicht sämtliche Naphthol- und Naphthylaminsulfonsäuren geprüft werden konnten, glauben wir, daß ein Gemisch von Hexamethylentetramin und konz. Schwefelsäure, wie aus obigen Angaben ersichtlich, als Reagens auf Naphtholsulfonsäure empfohlen werden kann.

II. Nachweis von Naphthylaminsulfonsäure.

Es ist bekannt, daß Naphthylamine durch die sog. *Bucherer*-Reaktion (Erwärmung mit Natriumsulfit oder -bisulfit) in Naphthole überführbar sind[5]. Versuche, diese Umsetzung unter Heranziehung der unter I beschriebenen Farbreaktion auf Naphtholsulfonsäure analytisch zu verwerten, haben zu keinen befriedigenden Resultaten geführt. Es wurden deshalb zur Identifizierung von Naphthylaminsulfonsäuren andere bekannte Nachweise von primären aromatischen Aminen geprüft. Am brauchbarsten hat sich deren Kondensation mit p-Dimethylaminobenzaldehyd erwiesen, die von *Frehden* und *Goldschmidt*[6] empfohlen worden ist. Die dabei gebildeten *Schiff*schen Basen besitzen eine orangerote Farbe.

Arbeitsweise:

Auf einer Tüpfelplatte wird je ein Tropfen der Probelösung und einer gesättigten Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in Eisessig vereinigt. Je nach der Menge an Naphthylaminsulfonsäure entsteht eine orange bis hellgelbe Färbung.

Nach obiger Vorschrift waren nachweisbar: 0,5 µg α-Naphthylamin-3-sulfonsäure; 0,1 µg β-Naphthylamin-6-sulfonsäure; 0,5 µg α-Naphthyl-

amin-4-sulfonsäure; 0,25 μg β-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure; 0,5 μg 8-Amino-α-naphthol-3,6-disulfonsäure.

Bei Anwendung der unter I und II beschriebenen Nachweise zur Unterscheidung von Naphthol- und Naphthylaminsulfonsäuren ist zu beachten, daß nichtsulfonierte Phenole (Naphthole) und Phenol-(naphthol-)carbonsäuren sowie aromatische Amine bzw. deren Salze nicht zugegen sein dürfen, da diese mit den hier empfohlenen Reagenzien in gleicher Weise reagieren.

Wir danken an dieser Stelle dem Conselho Nacional de Pesquisas für die Unterstützung bei Durchführung dieser Arbeit.

Zusammenfassung.

Eine Überprüfung des Verhaltens von 12 Naphthol- und Naphthylaminsulfonsäuren gegenüber einer Mischung von Hexamethylentetramin und konz. Schwefelsäure zeigte, daß mit einer Ausnahme lediglich Naphtholsulfonsäuren charakteristische Färbungen liefern. Bei gewissen Naphtholmonosulfonsäuren fluoreszieren die Produkte der Farbreaktionen im UV-Licht. Der Chemismus der Farbreaktionen wird diskutiert. Die Farbreaktionen sind in der Tüpfelanalyse zur Unterscheidung von Naphthol- und Naphthylaminsulfonsäuren anwendbar; es werden Erfassungsgrenzen von 0,1 bis 3 μg Naphtholsulfonsäuren erhalten.

Zum Nachweis der Naphthylaminsulfonsäuren kann deren Kondensation mit p-Dimethylaminobenzaldehyd zu orangefarbigen *Schiff*schen Basen herangezogen werden. In Form von Tüpfelreaktionen werden Erfassungsgrenzen von 0,1 bis 0,5 μg Naphthylaminsulfonsäure erhalten.

Summary.

A study of the behavior of 12 naphthol- and naphthylamine sulfonic acids toward a mixture of hexamethylenetetramine and conc. sulfuric acid showed that, with one exception, only naphtholsulfonic acids yield characteristic color reactions. In the case of certain naphthol monosulfonic acids the products of the color reaction fluoresce in ultraviolet light. — The chemistry of the color reactions is discussed. — The color reactions can be used in spot test analysis to distinguish between naphthol- and naphthylaminesulfonic acids. The detection limits obtained were from 0.1 to 3 μg.

In order to detect the naphthylamine sulfonic acids the condensation with p-dimethyl benzaldehyde to orange *Schiff*'s bases may be utilized. In spot testing the detection limit range between 0.1 and 0.5 μg naphthylamine sulfonic acid.

Résumé.

L'étude de la réaction de 12 acides naphtol- et naphtylamine sulfonique sur un mélange d'hexaméthylène tétramine et d'acide sulfurique concentré, montre que, à une seule exception près, seuls les acides naphtolsulfoniques donnent des réactions colorées caractéristiques. Dans le cas de certains

acides naphtol-monosulfoniques les produits de la réaction colorée sont fluorescents en lumière ultra-violette. On discute la chimie des réactions colorée. On peut employer ces réactions colorées dans l'analyse à la touche pour distinguer les acides naphtol- et naphtylamine sulfoniques. Les limites de détection sont de 0,1 à 3 μg.

Pour détecter les acides naphtylamine sulfoniques, on peut utiliser la condensation avec la p-diméthylbenzaldéhyde pour former des bases de *Schiff* orangé. Dans l'analyse à la touche la limite de détection se situe de 0,1 à 0,5 μg d'acide naphtylamine sulfonique.

Literatur.

[1] *E. Eegriwe*, Z. analyt. Chem. **110**, 22 (1937).

[2] *F. Feigl*, Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions New York: Academic Press. 1949. Kap. V und VI.

[3] *A. L. Le Rosen, R. T. Moravek* und *J. E. Carlton*, Analyt. Chemistry **24**, 1335 (1952).

[4] *F. Feigl*, Spot Tests. Bd. II. New York: Elsevier. 1954. S. 105.

[5] *H. T. Bucherer*, J. prakt. Chem. **2**, **69**, 49 (1904); vgl. auch *N. L. Drake*, Organic Syntheses. Bd. 21. New York: Wiley. 1942. S. 105.

[6] *O. Frehden* und *L. Goldschmidt*, Mikrochim. Acta [Wien] **1**, 338 (1937).

[7] *F. Feigl* und *L. Hainberger S. J.*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 110.

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

Über die quantitative Extrahierbarkeit des Germaniumtetrabromids mit Äther.

I. Mitteilung.

Von

Inge-Maria Ladenbauer, O. Slama und **F. Hecht.**

(Eingelangt am 15. Dezember 1954.)

Die Zunahme der Bedeutung des Germaniums in der Technik ließ es angezeigt scheinen, einen neuen Arbeitsgang zur Bestimmung kleiner Germaniummengen in Mineralen auszuarbeiten, zumal von *L. K. Bradacs, I.-M. Ladenbauer* und *F. Hecht*[1] mit Hilfe des radioaktiven Germaniumisotops ^{71}Ge nachgewiesen worden war, daß der Analysengang von *Alimarin* und Mitarbeitern[2] nicht quantitativ verläuft, da die Überführung des Germaniumtetrachlorids in Germaniumdisulfid bzw. Germaniumdioxyd zu Verlusten führt. Wir entschieden uns für die Extraktionsmethodik, da diese von uns bereits bei verschiedenen Metallen mit Erfolg angewendet worden war.

A. Extraktion des Germaniumtetrabromids.

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen über die Extrahierbarkeit des Germaniums mit organischen Lösungsmitteln war die Veröffentlichung einer Arbeit von *Wm. A. Schneider* jr. und *E. B. Sandell*[3]. Hier wird beschrieben, daß Germaniumtetrachlorid mit Tetrachlorkohlenstoff extrahierbar ist. Das Germaniumtetrachlorid wird mit Wasser aus der Tetrachlorkohlenstoffphase ausgezogen und sodann mit Phenylfluoron kolorimetrisch bestimmt. Die Autoren geben an, daß die Extraktion im Bereiche von 0,5 bis 10 μg Germanium quantitativ verläuft.

Bei Überprüfen dieser Methode befriedigten uns die Ergebnisse nicht. Wir erhielten beträchtliche Minderwerte von Germanium. Wegen der Flüchtigkeit des Germaniumtetrachlorids ist es von Vorteil, wenn man die kolorimetrische Bestimmung nicht in salzsaurer Lösung, sondern nach einer Vorschrift von *Cluley*[4] in schwefelsaurer Lösung vornimmt.

Wir gingen daher zu Versuchen mit kontinuierlicher Extraktion über. Da Germaniumtetrachlorid in der verwendeten Apparatur[5] mit Tetrachlorkohlenstoff wegen der fast gleichen Siedepunkte (Germaniumtetrachlorid: 83,1°, Tetrachlorkohlenstoff: 76° C) nicht extrahiert werden kann, wurde Germaniumtetra*bromid* parallel sowohl mit Tetrachlorkohlenstoff als auch mit Äther extrahiert.

Gute Resultate, zumindest bei der Ätherextraktion, wurden erhalten, als wir an Stelle der zuerst verwendeten 40%igen eine 48%ige Bromwasserstoffsäure (= 6-n) benützten und außerdem diese Lösung mit Kaliumbromid gesättigt wurde. Hierbei wurden die Werte der Tabellen 1 und 2 gefunden (s. Arbeitsvorschrift).

Aus den beiden Tabellen ist ersichtlich, daß die Löslichkeit des Germaniumtetrabromids in Äther sehr gut ist, während sie in Tetrachlorkohlenstoff auch bei einer kontinuierlichen Extraktion für eine analytische Auswertung zu gering ist.

Arbeitsvorschrift: Ein möglichst kleines Volumen einer neutralen Germaniumlösung (höchstens 25 ml) wird in einem Ätherextraktor[5] mit 100 ml einer mit Äther und Kaliumbromid gesättigten 48%igen Bromwasserstoffsäure versetzt und nun 5 Stunden mit 80 ml Äther extrahiert. Sodann wird die ätherische Lösung mehrmals mit einigen Milliliter der Bromwasserstoffsäure und hierauf portionsweise mit 10 bis 80 ml destilliertem Wasser (je nach der Menge des vorhandenen Germaniums) ausgeschüttelt. Das Germanium wird nun aus einem aliquoten Teil dieser wäßrigen Lösung bei kleinen Mengen kolorimetrisch, bei größeren Mengen gravimetrisch bestimmt. Die kolorimetrische Bestimmung wurde in einem *Krumholz*-Photometer[6] vorgenommen. Hierzu werden höchstens 6 ml in einem 10-ml-Meß-

Tabelle 1.
Mit *Äther* extrahiert aus 6-n HBr-Lösung (mit KBr gesättigt).

Angewandte Menge Germanium in μg	Extrahierte Menge Germanium in μg
3,75	3,75
7	7
10,5	10,48
14	13,96
17,5	17,49
28	28,01
35	34,97
52,5	52,53
70	69,98
105	104,5
700	733
3500	336*
5250	511*

* Bei der gravimetrischen Bestimmung wurde jeweils nur ein Zehntel der wäßrigen Extraktionsphase verwendet.

Tabelle 2.
Mit *Tetrachlorkohlenstoff* extrahiert aus 6-n HBr (mit KBr gesättigt).

Angewandte Menge Germanium in μg	Extrahierte Menge Germanium in μg
3,75	3,75
7	7
10,5	10,39
14	13,91
17,5	17,43
28	19,2
35	21

kolben mit 1 ml einer Gummiarabicumlösung (1 g in 200 ml Wasser) und 3 ml der Phenylfluoronlösung (s. unten) versetzt und nach einer Stunde in 1-ml-Küvetten photometriert.

Die Phenylfluoronlösung wurde nach einer Vorschrift von *Cluley*[4] hergestellt: 0,03 g des Reagens werden in einer Mischung von 85 ml Alkohol und 5 ml verdünnter Schwefelsäure (1 + 6) gelöst und die Lösung mit Alkohol auf 100 ml verdünnt. Die letzten drei Werte bei der Ätherextraktion (Tabelle 1) wurden nach einer Vorschrift von *G. Bartelmus* und *F. Hecht*[7] durch Fällung mit 8-Oxychinolin als Oxin-Germano-12-Molybdänsäure erhalten.

B. Bestimmung des Germaniumgehalts einer Zinkblende.

Die Extrahierbarkeit des Germaniumtetrabromids mit Äther wurde von uns auf eine Zinkblende angewendet, deren qualitative Zusammensetzung spektrochemisch von Dr. *J. Derkosch* bestimmt wurde (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Neben Zn und S wurden gefunden:

Fe	Mn	Pb
Al	Na	Cu Spur
Ca	Si	Cd Spur
Mg	Ge	Ba (?)

Nicht nachweisbar waren: Ga, Ti, Cr, Mo, W, Au, Pt, P.

Wegen der Gegenwart von Eisen, das ja ebenfalls mit Äther extrahierbar ist, mußte bei der Extraktion ein Reduktionsmittel zugesetzt werden. Wir verwendeten zuerst eine 20%ige Lösung von Titan(3)-bromid in Bromwasserstoffsäure, doch konnte nach der Extraktion noch immer Eisen nachgewiesen werden; dieses stört die kolorimetrische Bestimmung mit Phenylfluoron. Erst als wir zur Verwendung gesättigter Titan(3)-bromidlösungen als Reduktionsmittel übergingen, wurden befriedigende Resultate erzielt. Hydroxylaminhydrochlorid sowohl in 20%iger als auch in gesättigter Lösung ist kein geeignetes Reduktionsmittel.

Arbeitsweise: Ungefähr 0,10 bis 0,15 g der Zinkblende, deren Ge-Gehalt 0,037% war[1], wurden mit der 10fachen Menge Natriumperoxyd 20 Minuten in einem Nickeltiegel über ziemlich starker Flamme aufgeschlossen. Die Schmelze wurde in möglichst wenig destilliertem Wasser aufgenommen und sodann mit 6-n Schwefelsäure unter guter Eiskühlung neutralisiert. Das Volumen soll nicht mehr als 20 ml betragen, andernfalls ist vor dem Neutralisieren auf dem Sandbad einzuengen. Die Lösung wurde nun samt dem unlöslichen Rückstand in den Ätherextraktor eingebracht und mit 100 ml einer mit Äther und Kaliumbromid gesättigten 48%igen Bromwasserstoffsäure und 3 ml gesättigter Titan(3)-bromidlösung versetzt. Hierauf wurde 5 Stunden mit 80 ml Äther extrahiert, nach der Extraktion die ätherische Lösung mit 3 bis 5 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure und darauf mit insgesamt 10 bis 80 ml

destilliertem Wasser (je nach der Menge des Germaniums) portionsweise ausgeschüttelt. Aus dieser Lösung wurde das Germanium in einem aliquoten Teil photometrisch mit Phenylfluoron bestimmt (Tabelle 4).

Tabelle 4. Analysenergebnisse der Germaniumextraktion aus einer Zinkblende.

Einwaage g	Darin enthaltene Menge Germanium		Gefundene Menge Germanium		Mittlerer Fehler	
	in µg	in %	in µg	in %	in µg	in %
0,0988	36,6	0,037	32	0,032		
0,1002	37,1	0,037	36	0,036		
0,1150	43	0,037	48	0,041		
0,0987	36,5	0,037	32	0,032	1,62 (bei Einwaage von 0,1 g)	4,36
0,1444	53	0,037	47	0,032		
0,0983	36,3	0,037	40	0,040		
0,0994	36,7	0,037	41	0,041		

Mittelwert in % 0,036.

Zusammenfassung.

Da ein früher angewandter Analysengang für kleine Mengen Germanium (ausgenommen bei Verwendung eines radioaktiven Germaniumisotops) nicht quantitativ verläuft, wurde eine neue Methode zur Abtrennung des Germaniums ausgearbeitet. Sie beruht auf der kontinuierlichen Extraktion des Germaniumtetrabromids aus 6-n Bromwasserstoffsäure mit Äther, aus dem das Germaniumtetrabromid sodann mit Wasser ausgezogen und photometrisch mit Phenylfluoron bestimmt wird. Diese Methode wurde mit Erfolg auf eine Zinkblende, deren Germaniumgehalt auf Grund der radioaktiven Messung 0,037% Ge betrug, angewendet, wobei im Mittel 0,036% Ge gefunden wurden.

Summary.

Since a previously used analytical procedure for small amounts of germanium (except when a radioactive isotope of germanium was employed) does not proceed quantitatively, a new method was worked out for isolating the germanium. It is based on the continuous extraction of germanium tetrabromide from 6 *N* hydrobromic acid with ether, from which the germanium tetrabromide can then be extracted with water and determined photometrically whith phenylfluorone. This method was applied successfully to a zinc blende, whose germanium content was 0.037% (as determined by radioactive measurement). An average of 0.036% germanium was found.

Résumé.

La méthode analytique exposée antérieurement ne permet pas la détermination quantitative de petites quantités de germanium (sauf lorsqu'on

emploie un isotope radioactif de ce métal). On a mis au point une méthode nouvelle pour isoler ce métal. Elle est basée sur l'extraction continue, par l'éther, du tétrabromure de germanium de l'acide bromhydrique 6 N; on extrait ensuite le tétrabromure de l'éther par l'eau et détermine le métal photométriquement par la phénylfluorone. Cette méthode a été appliquée avec succès à la blende (ZnS) contenant 0,037% de germanium (déterminé par mesure radioactive). On a trouvé un taux moyen de 0,036%.

Literatur.

[1] *L. K. Bradacs, I.-M. Ladenbauer* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 229.

[2] *I. P. Alimarin, B. N. Iwanow-Emin, O. A. Medwedewa* und *Tsch. Ja. Janowskaja*, Zawodskaja laboratorija (U. S. S. R.) **9**, 270 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 3266.

[3] *Wm. A. Schneider* jr. und *E. B. Sandell*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 279.

[4] *H. J. Cluley*, Analyst **76**, 523 (1951).

[5] *E. Hahofer* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 417.

[6] *P. Krumholz*, Mikrochem. **20**, 227 (1936); Mikrochim. Acta **1**, 205 (1937).

[7] *F. Hecht* und *G. Bartelmus*, Mikrochem. **36/37**, 466 (1951).

Aus dem Mikroanalytischen Laboratorium der pharmazeutischen Abteilung der Sandoz A. G., Basel, Schweiz.

Eine mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogen in organischen Substanzen.

Von

W. Schöniger.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Dezember 1954.)

Für die quantitative mikroanalytische Bestimmung von Halogen in organischen Substanzen sind zahlreiche Methoden beschrieben worden[1]. Es ist unmöglich, alle diese Verfahren aufzuzählen; derzeit wird man jedoch kaum mehr gravimetrisch arbeiten, da eine genügende Anzahl guter maßanalytischer Verfahren vorliegt. Vor der eigentlichen Bestimmung des Halogens muß dieses zunächst aus seiner organischen Bindung in eine anorganische Form übergeführt werden. Zu diesem Zweck wird entweder eine trockene oder eine nasse Verbrennung durchgeführt. Beide Verfahren brauchen eine relativ lange Zeit, bis die vollständige Verbrennung beendet ist oder bis die Verbrennungsprodukte für die Durchführung der Halogenbestimmung aufgearbeitet sind.

Als daher *Mikl* und *Pech*[2, 3] eine Schnellbestimmung von Chlor in organischen Verbindungen veröffentlichten, die mit Einwaagen von 0,1 g arbeitet, wurde der Versuch unternommen, diese Methode für eine generelle Mikrobestimmung von Chlor, Brom oder Jod in organischen Verbindungen zu verwenden. Die Ergebnisse waren zufriedenstellend; darüber hinaus ist mit diesem Verfahren auch die Möglichkeit gegeben, den Schwefel- und Phosphorgehalt zu bestimmen. Versuche in dieser Richtung werden zur Zeit unternommen.

Prinzip: Die Substanz wird in einem Stück aschefreiem Filterpapier in einem mit Sauerstoff gefüllten Kolben verbrannt. Die Verbrennungsprodukte werden absorbiert und der Gehalt an Halogen maßanalytisch bestimmt.

Für die maßanalytische Chlor-, bzw. Brombestimmung wurden verschiedene, in der Literatur beschriebene Verfahren auf ihre Verwendbarkeit untersucht. Nachdem das Verfahren nach *Kainz* und *Resch*[4] vermieden werden sollte — um, wenn möglich, die Titration im Verbrennungskolben selbst ausführen zu können —, wurde die Titration nach *Votoček*[5], Titrationen mit Silbernitrat unter Verwendung von Fluoreszenzindikatoren[6, 7], die Silberjodatmethode[8, 9, 10], das mercurimetrische Verfahren[11, 12] sowie die Bestimmungsmethode nach *Vieböck*[13] auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Letztere wurde schließlich verwendet, da es nach dieser Methode möglich ist, ohne vorherige Filtration im Verbrennungskolben selbst das Halogenion (Cl oder Br) mit der erforderlichen Genauigkeit zu titrieren. Für die Bestimmung von Jod kommt selbstverständlich nur das *Leipert*sche Verfahren[14] in Frage.

Im folgenden wird die genaue Arbeitsvorschrift für die Bestimmung des Chlor-, Brom- oder Jodgehaltes organischer Verbindungen gegeben.

Reagenzien.

Kaliumhydroxydlösung, 2-n,

Schwefelsäure, p. a., 2-n,

Wasserstoffperoxyd, 30%ig, p. a.,

Quecksilberoxycyanidlösung, kaltgesättigt (in brauner Flasche aufbewahren),

Brom-Eisessiglösung. In 1000 ml Eisessig p. a. werden 100 g Kaliumacetat gelöst und zu dieser Lösung 4 ml Brom p. a. gegeben,

Ameisensäure, zirka 98%ig, p. a.,

Kaliumjodid, p. a., pulv.,

Schwefelsäure, 0,01-n,

Natriumhydroxydlösung, 0,01-n,

Natriumthiosulfatlösung, 0,02-n,

Methylrot, 0,1%ig, methylalkoholisch,

Methylenblau, 0,1%ig, methylalkoholisch,

Stärkelösung, 1%ig, nach *Ballczo* und *Mondl*[15] hergestellt,

Sauerstoff, aus einer Stahlflasche.

Apparatives.

Es werden einige 250- oder 300-ml-Erlenmeyerkolben aus Pyrex- oder Jenaer Duranglas mit Schliffstopfen benötigt. Es ist vorteilhaft, wenn der Kolbenschliff oben etwas kragenförmig aufgebogen ist. Am Schliffstopfen ist ein ungefähr 100 mm langer Platindraht (Durchmesser 0,5 bis 0,7 mm) angeschmolzen (Abb. 1).

Filterpapierstücke (Abb. 2): Verwendet wird aschefreies Filterpapier, Schleicher und Schüll Nr. 589², oder qualitatives Filterpapier der gleichen Firma Nr. 1575.

Methodik.

Einwaage: Je nach dem zu erwartenden Halogengehalt werden 4 bis 8 mg fester Substanz in einem Platinschiffchen eingewogen und so auf das Filterpapier gekippt, daß die Substanz auf ein möglichst kleines Häufchen zu liegen kommt. Durch Rückwägung des Schiffchens wird das genaue Gewicht bestimmt. Selbstverständlich kann auch ein Wägestäbchen mit langem Stiel verwendet werden. Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt über 100° C werden wie üblich in Kapillaren eingewogen, nur sollen diese in der Mitte etwas bauchig aufgeblasen sein (Abb. 3). Flüssigkeiten mit niedrigem Siedepunkt und hohem Dampfdruck können nach dieser Methode nicht analysiert werden.

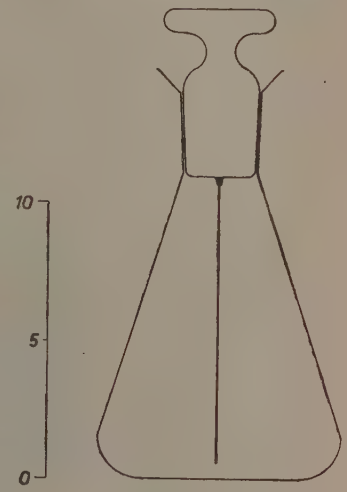


Abb. 1.

Das Filterpapier wird dann zusammengelegt (s. Abb. 2, punktierte Linien) und von unten nach oben eingerollt. Anschließend umwickelt man dieses „Paket" mit dem Platindraht des Glasstopfens so, daß der Papierstreifen frei nach unten herausstehet. Bei der Analyse von Flüssigkeiten wird die Kapillare ebenfalls in das Filterpapier eingerollt. Unmittelbar vor Ausführung der Verbrennung wird die Kapillare im Papier zerdrückt.

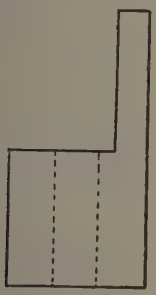


Abb. 2.

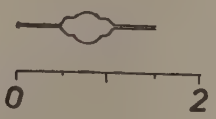


Abb. 3.

Bei festen, leichtflüchtigen Verbindungen ist es empfehlenswert, die zur Verbrennung vorbereitete Probe in ein zweites Papier einzuwickeln.

Verbrennung: Zur Verbrennung werden in den Verbrennungskolben 10 ml dest. Wasser, 1 ml 2-n Kaliumhydroxydlösung und ungefähr 3 Tropfen Wasserstoffperoxyd gegeben. Man bläst nun für einige Sekun-

den in den Kolben Sauerstoff aus der Stahlflasche ein, um ihn damit zu füllen. Der wegstehende Filterpapierstreifen wird angezündet und der Schliffstopfen *sofort* in den Kolben eingesetzt. Es ist empfehlenswert, dabei den Kolben mit der einen Hand zu halten und den Schliffstopfen mit der anderen Hand in den Schliff hineinzudrücken, da durch die thermische Ausdehnung des Gasraumes im Kolben im Moment der Verbrennung der Schliffstopfen herausgedrückt werden kann. Sobald die Verbrennung beendet ist, entsteht durch die Absorption der Verbrennungsprodukte (vor allem Kohlendioxyd vom Filterpapier herrührend) im Kolben ein Unterdruck, durch den der Schliffstopfen festgehalten wird.

Es ist vorteilhaft, den Kolben während der Verbrennung schräg zu halten, da allenfalls herunterfallende Filterpapierteile auf der trockenen Kolbenwandung vollständig verglimmen. Es wurde ferner die Beobachtung gemacht, daß einige verkohlte Papierteilchen in der Absorptionslösung die Bestimmung nicht stören.

Man schüttelt nun den Kolbeninhalt mehrmals heftig durch, um die Absorption der Verbrennungsprodukte zu beschleunigen. Nach 10 Minuten ist dies beendet. Läßt man den Kolben ruhig stehen, so kann die Bestimmung des Halogens erst nach zirka 30 Minuten durchgeführt werden (Reihenbestimmungen). Anschließend wird der Kragen des Kolbens mit etwas dest. Wasser gefüllt und der Schliffstopfen herausgezogen. Das durch den Unterdruck im Kolben eingesaugte Wasser wäscht den Schliff. Der Platindraht und die Kolbenwand werden ebenfalls mit dest. Wasser abgespült.

Die alkalische Lösung wird zur Zerstörung des Wasserstoffperoxyds 3 bis 5 Minuten gekocht und anschließend mit 3 ml 2-n Schwefelsäure angesäuert. Man hält noch 2 Minuten im Sieden. Dann wird der Kolbeninhalt erkalten gelassen, bzw. der Kolben rasch unter fließendem Wasser abgekühlt.

Titration von Chlor oder Brom: Der Chlor- bzw. Bromgehalt wird nach *Vieböck*[13] bestimmt. Diese Methode beruht bekanntlich auf folgender Gleichung:

$$Hg(OH)CN + Cl^- \rightarrow HgClCN + OH^-.$$

Zur Ausführung der Titration ist es daher nötig, den vollständig erkalteten Kolbeninhalt zunächst sorgfältig zu neutralisieren. Der Überschuß an 2-n Schwefelsäure wird mit 2-n Kaliumhydroxydlösung gegen Methylrot-Methylenblau* annähernd neutralisiert und nach Abspülen der Kolbenwandung mit 0,01-n Maßlösung genau auf neutral eingestellt.

* Methylenblau ist bei entsprechender Verdünnung die Komplementärfarbe zu Methylrot im Umschlagpunkt. Es ist daher nötig, das richtige Mengenverhältnis Methylrot : Methylenblau zunächst zu bestimmen. Dieses muß jedesmal nach Ansetzen neuer Indikatorlösung geschehen. Bei richtigem Mischungsverhältnis ist der Indikator im sauren Bereich violett, im alkalischen grün, im Äquivalenzpunkt grau.

Nun setzt man ungefähr 10 ml gegen das Indikatorgemisch neutralisierter Quecksilberoxycyanidlösung zu (wegen Hydrolyse reagiert dieses stets etwas alkalisch) und titriert mit 0,01-n Schwefelsäure die der Halogenmenge äquivalente Menge OH^-.

Berechnung:

$$\% \text{ Cl (Br)} = (\text{ml } 0{,}01\text{-n } H_2SO_4 \times \times f \times 100) : \text{mg Einwaage},$$

$$f_{Cl} = 0{,}3546, \qquad f_{Br} = 0{,}7992.$$

Titration von Jod: Für die Jodbestimmung wird zur alkalischen Absorptionslösung kein Wasserstoffperoxyd zugesetzt. Nach beendeter Verbrennung wird der Kolbeninhalt wie beschrieben durchgeschüttelt, um die Absorption zu beschleunigen und mit 10 ml Brom-Eisessiglösung versetzt. Man reduziert das überschüssige Brom mit Ameisensäure und wartet zirka 3 Minuten. Sodann setzt man 4 ml 2-n Schwefelsäure zu und titriert nach Zugabe einer Spatelspitze Kaliumjodids in der üblichen Weise.

Berechnung:

$$\% \text{ J} = (\text{ml } 0{,}02\text{-} Na_2S_2O_3 \times \times f \times 100) : \text{mg Einwaage},$$

$$f_J = 0{,}4231.$$

Die in der nebenstehenden Tabelle 1 angeführten Analysen sollen die Brauchbarkeit der Methode unter Beweis stellen*.

Der aus einer größeren Anzahl von Bestimmungen errechnete mittlere Fehler der Einzel-

Tabelle 1.

mg Substanz	% Hal. gef.	% Hal. ber.
Chloracetanilid		
6,750	20,90	20,97% Cl
7,318	20,86	
8,159	20,85	
9,837	20,79	
9,630	21,05	
Chlorsalol		
9,517	14,26	14,27% Cl
12,250	14,18	
8,555	14,57	
10,500	14,44	
8,609	14,21	
Chlordinitrobenzol		
9,023	17,38	17,50% Cl
9,672	17,48	
10,936	17,57	
11,179	17,42	
6,395	17,61	
6-Methoxytropin-benzilsäure-ester-brommethylat		
10,801	16,87	16,76% Br
11,322	16,49	
10,736	17,02	
Bromural		
5,703	35,62	35,82% Br
6,811	35,52	
8,177	36,12	
7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfonsäure (Ferron)		
6,286	36,08	36,14% J
9,586	35,88	
5,190	36,06	

* Herrn *P. Graf* sei für seine geschickte und zuverlässige experimentelle Mitarbeit bestens gedankt.

messung beträgt $\pm$ 0,18%. Die im allgemeinen geforderte Genauigkeit von $\pm$ 0,3% kann demnach leicht erreicht werden.

Herrn Prof. Dr. *A. Stoll* sei auch an dieser Stelle herzlichst gedankt, daß er die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

Zusammenfassung.

Es wird eine neue Methode zur mikroanalytischen Schnellbestimmung des Chlor-, Brom- oder Jodgehaltes organischer Substanzen beschrieben. Die Substanz wird in einem Stück aschefreiem Filterpapier in einem mit Sauerstoff gefüllten Erlenmeyerkolben verbrannt. Nach beendeter Absorption der Verbrennungsprodukte wird der Chlor- bzw. Bromgehalt acidimetrisch nach *Vieböck*, der Gehalt an Jod jodometrisch nach *Leipert* bestimmt. Die Methode eignet sich nicht für die Analyse leichtflüchtiger Verbindungen. Die erzielbare Genauigkeit beträgt $\pm$ 0,3%.

Summary.

A new method for the rapid microdetermination of the chlorine, bromine, and iodine content of organic materials is described. The sample is burned in a piece of ash-free filter paper in an Erlenmeyer flask filled with oxygen. After the combustion products are absorbed, the chlorine or bromine content is determined acidimetrically after *Vieböck*; the iodine is determined iodometrically by the *Leipert* method. — The method is not suitable for the analysis of easily volatile compounds. The accuracy attained was $\pm$ 0.3%.

Résumé.

On décrit une nouvelle méthode pour le micro-dosage rapide du chlore, du brome et de l'iode de produits organiques. L'échantillon est brûlé dans un morceau de papier filtre sans cendre dans un *Erlenmeyer* rempli d'oxygène. Après combustion on absorbe les produits de la combustion; les teneurs en chlore et en brome sont déterminées acidimétriquement d'après *Vieböck*; l'iode est déterminé par la méthode de *Leipert*. La méthode ne conveint pas à l'analyse des composés trop volatils. On atteint une précision de $\pm$ 0,3%.

Literatur.

[1] Vgl. *Houben-Weyl*, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. II. Stuttgart: G. Thieme. 1953, S. 133ff. — *Hoppe-Seyler-Thierfelder*, Handbuch der physiologischen und pathologisch-chemischen Analyse, 10. Aufl., Bd. III. Heidelberg: Springer-Verlag. 1955, S. 243ff.

[2] *O. Mikl* und *J. Pech*, Chem. listy **46**, 382 (1952).

[3] *O. Mikl* und *J. Pech*, Chem. listy **47**, 904 (1953).

[4] *G. Kainz* und *A. Resch*, Mikrochem. **39**, 1 (1952).

[5] *E. Votoček*, Chem. listy **16**, 248 (1922).

[6] *H. Wagner* und *F. Bühler*, Mikrochem. **36/37**, 641 (1951).
[7] *H. Saifer*, *J. Hughes* und *E. Weiss*, J. Biol. Chem. **146**, 527 (1942).
[8] *J. Sendroy* jr., J. Biol. Chem. **120**, 405 (1937); **127**, 483 (1939).
[9] *D. D. van Slyke* und *A. Hiller*, J. Biol. Chem. **167**, 107 (1947).
[10] *E. J. King* und *D. S. Bain*, Biochemic. J. **48**, 51 (1951).
[11] *J. V. Dubsky* und *J. Trtilek*, Mikrochem. **12**, 315 (1933); **15**, 302 (1934).
[12] *W. Kirsten*, Mikrochem. **34**, 149 (1948).
[13] *F. Vieböck*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 496 (1932).
[14] *T. Leipert*, Biochem. Z. **261**, 436 (1933).
[15] *H. Ballczo* und *G. Mondl*, Mikrochem. **36/37**, 1002 (1951).

Aus der Chemischen Abteilung des Paracelsus-Institutes, Bad Hall, Oberösterreich.

Untersuchungen mit Radiojod zur Methodik der Blutjodbestimmung.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

H. Spitzy.

(Eingelangt am 20. Dezember 1954.)

Aus dem Aufgabengebiet unseres Institutes ergibt sich die Notwendigkeit, eine zuverlässige Methode zur Jodbestimmung in Vollblut, Plasma, Serum bzw. Organgeweben, unterschieden nach organischer und anorganischer Bindung des Elementes, zu besitzen. Wie groß methodische Schwierigkeiten bei einem solchen Verfahren sind, ist schon daraus zu ersehen, daß sich in der Literatur mehr als 40 Verfahren mit widerspruchsvollen Ergebnissen finden. Laufend erscheinen Arbeiten, die neue Arbeitsvorschläge bringen und Mängel bei bestehenden Verfahren abzustellen versuchen. Die komplizierte Methodik bzw. deren Unzuverlässigkeit in anderen Händen als der der Autoren selbst, stehen einem Einbau in den Forschungs- bzw. Klinikbetrieb im Sinne anderer klinisch-chemischer Routineverfahren entgegen, obwohl einer solchen Methode für experimentelle Studien über den endogenen Jodhaushalt und in der Differentialdiagnose von Schilddrüsenfunktionsstörungen große Bedeutung zukommt.

Bei unseren Arbeiten zur Bestimmung des Blutjods griffen wir zunächst auf zahlreiche bestehende Verfahren nach verschiedenen Prinzipien zurück, worauf wir in der endgültigen Mitteilung ausführlich eingehen werden. Die dabei gemachten Beobachtungen und Erfahrungen veranlaßten uns, die jüngst von *Klein*[1] angegebene Methode näher zu studieren. Im Prinzip lehnt sich diese an die Blutjodbestimmung nach *Chaney*[2], später modifiziert von *Talbot*[3], *Taurog* und *Chaicoff*[4] und schließlich *Barker*[5] an. Durch offene saure Veraschung des Untersuchungsmaterials mit Schwefelsäure und Chromsäure in Gegenwart von Cerisulfat wird

das organisch und anorganisch gebundene Jod in Jodsäure übergeführt. Nach deren Reduktion mit phosphoriger Säure wird, zurückgreifend auf *Leipert*[6], in einer neu vorgeschlagenen Apparatur destilliert und das in der alkalischen Vorlage aufgefangene Jod kolorimetrisch erfaßt. Die angewandte photometrische Bestimmung macht sich den temperatur- und zeitabhängigen katalytischen Einfluß von Jodid auf die Entfärbung von Cerisulfat durch arsenige Säure zunutze. Diese hochleistungsfähige Jodbestimmung erlaubt noch die Erfassung von 0,005 μg Jodid, wodurch *Klein*[1] mit 2 ml Plasma bzw. Serum für seine Bestimmung das Auslangen findet.

Für unsere Untersuchungen stand uns eine solche Originalapparatur der Fa. F. Mollenkopf, Stuttgart, zur Verfügung. Trotz genauer Einhaltung der vom Autor gegebenen Arbeitsvorschrift gelang es uns nicht, analytisch exakte und verwertbare Ergebnisse zu erhalten. Wir entschlossen uns daher, das Verfahren in seinen einzelnen Phasen (katalytische Jodbestimmung, Destillation bzw. Reduktion des bei der Veraschung freigelegten Jods, Veraschung) unter Heranziehung von ^{131}J näher zu beobachten. Wir konnten dabei folgende Erfahrungen gewinnen, die unseres Erachtens nur mit Hilfe von Radiojod erzielbar waren:

1. Die oben skizzierte katalytische Jodbestimmung entspricht den analytisch an sie gestellten Anforderungen.

2. Die Reduktion der bei der Veraschung entstandenen Jodsäure und die darauffolgende Destillation in die alkalische Vorlage hielt unseren Überprüfungen nur zum Teil stand. Es zeigte sich, daß bei der angegebenen Destillationsdauer von 15 Minuten — in den ersten 5 Minuten Zusatz der phosphorigen Säure zur Reduktion — stark variierende Jodausbeuten erhalten wurden. Vor der Veraschung zugesetztes markiertes Jodid, sowohl mit und ohne Serum, als auch zugesetztes markiertes Jodat nach der Veraschung mit und ohne Serum, ergaben bei der angeführten Destillationsdauer mit verschiedener Heizintensität in Destillaten von 8 bis 27 ml Aktivitätsausbeuten von 56 bis 92%. Die Kurve nähert sich asymptotisch 100% und liegt bei dem von *Klein* (l. c.) angegebenen Destillatvolumen (10 bis 12 ml) bei 79%. Die Untersuchungen mit Radiojod ergaben ferner, daß 1,4 bis 2,0% an der Glasapparatur adsorptiv haften. Der jeweils auf 100% fehlende Rest wurde in der Veraschungslösung gefunden. Mehrfache Wiederholung der Destillation aus denselben Veraschungslösungen ohne neuerlichen Zusatz von Reduktionsmittel ergaben bei gleicher Destillationszeit und Intensität bis zu dreimaliger Wiederholung noch erfaßbare Jodausbeuten. Erhöhter Zusatz von phosphoriger Säure, sowie neuerliche Zugabe des Reduktionsmittels bei Destillationswiederholungen hatten gleich der Verwendung von Stickstoff als Trägergas keinen Einfluß. Auch mit anderen Reduktionsmitteln, wie arsenige Säure, Oxalsäure, metallisches Zink und unter-

phosphorige Säure, konnten keine Verbesserungen erzielt werden. *Moran*[7] stellt nun fest, daß Wasserstoffperoxyd — der schon reduzierten Veraschungslösung zugeführt — die Jodausbeuten vergrößert. Der Autor belegt dies mit erhöhten Werten, die er bei der katalytischen Jodbestimmung erhält. Wir konnten zeigen, daß Wasserstoffperoxyd wohl ein solches Bild verursacht. Die Aktivitätsmessungen im Destillat erlaubten jedoch die interessante Feststellung, daß sich die Jodausbeuten *nicht* vergrößern und sich ständig auf der von uns ermittelten Kurve bewegen. Hierbei ist zu betonen, daß diese Ausbeutekurve stets gleich verlief, gleichgültig ob organische Substanz bei den Bestimmungen zugegen war oder nicht. Bei der katalytischen Endbestimmung konnten wir neben schwankenden Werten an ein und demselben Serum sowie an bekannten Thyroxinmengen sogar feststellen, daß mit der genannten kolorimetrischen Methode das Jod *nicht* oder nur zum Teil faßbar war, obwohl die gleichzeitig angesetzte Kontrolle mit Radiojod bewies, daß das Jod stets im Destillat entsprechend der oben skizzierten Kurve vorhanden war. Zusatz von bekannten Jodidmengen zum Destillat bestätigten unsere Vermutung, daß bei den angegebenen Destillationsbedingungen Substanzen, die die katalytische Reaktion stören, mit ins Destillat gelangen. Setzten wir Wasserstoffperoxyd nach der Reduktion zu, so war eine Beseitigung bzw. Schwächung dieser störenden Einflüsse zu beobachten. Auch das nach der Veraschung, also vor der Destillation zugesetzte Volumen an Aqua bidest. spielt in ähnlichem Sinne eine Rolle.

3. Um klarzustellen, ob bei der sauren offenen Veraschung durch Schwefelsäure und Chromsäure, wie mehrfach behauptet wurde, Jodverluste entstehen, prüften wir diese Frage mit Radiojod in verschiedener Weise. Es ergab sich insbesondere, daß bei den Bedingungen von *Klein*[1] und *Moran*[7] kein Jod verlorengeht. Überschreitet man die dabei erhaltenen Maximaltemperaturen (etwa 150° C) und verascht sogar bis 250° C weiter, so ist noch immer alles Jod in der Veraschungslösung auffindbar. Dies trifft für Jod sowohl in wäßriger Lösung, als auch in organischer Bindung zu.

Nesh und *Peacock*[8] schlagen zur quantitativen Erfassung von eiweißgebundenem Jod nach der Methode von *Barker*[5] vor, radioaktives Jodid zum gelösten Proteinpräzipitat zuzusetzen und durch γ-Strahlenmessung im Destillat den Jodwert, den sie bei der kolorimetrischen Jodbestimmung erhalten, zu berichtigen. Unsere Untersuchungen zeigen, daß eine Korrektur des am Photometer abgelesenen Jodwertes durch Ausbeutebestimmung mit Radiojod nur bedingt zulässig ist. Dem Vorgehen von *Caraway*[9], einem Anteil des bei der Bestimmung anfallenden Destillats eine bekannte Jodidmenge zuzusetzen, ist ebenfalls nur beschränkt zuzustimmen, da allfällige Hemmungen bzw. Förderungen der katalytischen Reaktion durch ins Destillat gelangende Substanzen die bei der Destillation

erhaltene Jodausbeute nicht berücksichtigen. Unsere bisherigen Ergebnisse machen es weiters unwahrscheinlich, daß bei der Jodbestimmung in stark wasserhaltigen Materialien (*E. Klein*[10], dort auch andere Literatur) tatsächlich Jod verlorengeht, womit sich Zusätze eines organischen Trägers bei der Veraschung solcher Proben erübrigen würden. Das von *Moran* (l. c.) nach der Reduktion mit phosphoriger Säure zugesetzte Wasserstoffperoxyd verursacht nach unseren Erfahrungen nicht eine Verbesserung der Jodausbeute, sondern beeinflußt lediglich das Übergehen von Substanzen, die die katalytische Reaktion stören.

Eine ausführliche Darstellung und Ergänzung der hier nur skizzierten Untersuchungen und ihrer Ergebnisse ist in Vorbereitung.

Literatur.

[1] *E. Klein*, Biochem. Z. **322**, 388 (1952); Röntgen- und Laboratoriumspraxis VI, H. 5, S. 120; Biochem. Z. **326**, 9 (1954).
[2] *A. L. Chaney*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 179 (1940).
[3] *N. B. Talbot* et al., J. Biol. Chem. **153**, 479 (1944).
[4] *A. Taurog* und *I. L. Chaicoff*, J. Biol. Chem. **163**, 313 (1946).
[5] *S. B. Barker*, J. Biol. Chem. **173**, 715 (1948).
[6] *T. Leipert*, Biochem. Z. **261**, 436 (1933); **270**, 448 (1935).
[7] *J. J. Moran*, Analyt. Chemistry **24**, 378 (1952).
[8] *F. Nesh* und *W. C. Peacock*, Analyt. Chemistry **22**, 1573 (1950).
[9] *W. T. Caraway*, Clin. Endocrinology **12**, 1215 (1952).
[10] *E. Klein*, Biochem. Z. **323**, 275 (1952).

Zur Kenntnis des Mikro-Halogennachweises mit der Beilsteinprobe.

Von

H. Jurány †, Bremen.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 7. Januar 1955.)

Die Verwendbarkeit der als „*Beilstein*-Probe" bekannten Flammenreaktion zum Nachweis der Halogene Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen ist nicht nur auf den Nachweis der genannten Halogene selbst beschränkt. Da das Vorkommen von Halogenen als Substituenten natürlicher organischer Substanzen relativ sehr selten ist, kann man umgekehrt bei Auffinden der genannten Halogene in einer isolierten Substanz mit größter Wahrscheinlichkeit annehmen, daß ein künstlich dargestellter Stoff vorliegt und sogar, wenn den Umständen nach bekannt ist, welcher Stoff bei einer Untersuchung in Betracht kommt, an dem Ausfall der *Beilstein*-Reaktion die An- oder Abwesenheit des gesuchten Stoffes erkennen. Gerade in den letzten Jahren ist eine große Anzahl sehr wertvoller Stoffe, wie Insekticide, Fungicide, chemische Pflanzenschutzmittel, aufgefunden und synthetisiert worden, deren chemischer Nachweis von Interesse, jedoch mangels bekannter Identifizierungsreaktionen nicht in jedem Falle möglich ist. Da kann die *Beilstein*-Probe wertvolle Dienste leisten, indem durch den Nachweis eines Halogens deren wahrscheinliche Anwesenheit oder sichere Abwesenheit erkannt werden kann. Als Beispiel seien angeführt: der Nachweis von Gasresten in mit halogenierten Kohlenwasserstoffen durchgastem Getreide, von Phosgenresten, von DDT, Hexachlorbenzol u. a. in Geweben, Pflanzenteilen, toten Insekten (Bienen usw.), Lebensmitteln, wobei sich die verschiedensten Aufgabenstellungen ergeben können. Da in solchen Fällen meist mit dem Vorliegen geringster Mengen an nachzuweisender Substanz zu rechnen ist, muß die *Beilstein*-Probe so empfindlich wie möglich gestaltet werden. Aber gerade hier ist eine gewisse Schwierigkeit vorhanden, die mit der hohen Flüchtigkeit vieler Substanzen zusammen-

hängt. Bei der üblichen Ausführung der Probe (Substanz mit Kupferoxyd gemischt vorsichtig in die nichtleuchtende Flamme des Bunsenbrenners gebracht) können leichtflüchtige Substanzen bereits bei der Annäherung an die Flamme verdampfen und so für die Reaktion verlorengehen oder in anderen Fällen kann die gelbe Flamme der verbrennenden organischen Substanz die grüne Flamme des Kupferhalogenids verdecken. Bei der in der forensischen Analyse häufig vorkommenden Identifizierung von synthetischen Schlafmitteln — es gibt deren jetzt bereits etwa 60 bis 70 — ist die Kenntnis, ob die aus Leichenteilen meist sehr mühsam und in geringster Menge isolierte Substanz Halogen enthält oder nicht, für deren analytische Klassifizierung von großer Bedeutung. Wie soll man jedoch mit der oft als hauchdünnes Sublimat erhaltenen, mit bloßem Auge kaum erkennbaren Substanzmenge die *Beilstein*-Probe ausführen? Ich hoffe, durch die Konstruktion des im Folgenden beschriebenen, einfachen Gerätes zur Behebung der Schwierigkeiten beizutragen.

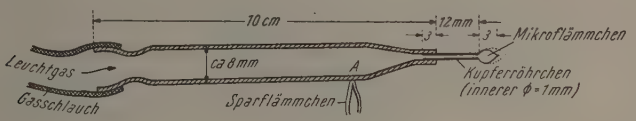


Abb. 1.

Das Prinzip dieses Gerätes ist folgendes (vgl. dazu Abb. 1): Ein einseitig verjüngtes Glasröhrchen wird durch ein eingeschmolzenes, etwa 1 cm frei herausragendes Kupferröhrchen verlängert. Durch das bei *A* mit der Analysensubstanz beschickte Glasrohr wird in der Pfeilrichtung Leuchtgas geleitet und letzteres bei seinem Austritt aus dem Kupferröhrchen zu einem Mikroflämmchen entzündet. Durch Erhitzen mit einem Sparbrennerflämmchen wird die Analysensubstanz im Glasrohr verlustlos verdampft, durch das Kupferröhrchen getrieben und in dem daran befindlichen Mikroflämmchen verbrannt, wo bei Vorhandensein von Halogen infolge Zusammentreffens von Substanzdampf mit Kupferblech und Flämmchen auf kleinstem Raume die bekannte grüne Flammenfärbung erscheint.

Ich fand, daß die Empfindlichkeit der Reaktion besonders von der Beschaffenheit des Kupferröhrchens abhängt: es darf die als optimal gefundene Länge von etwa 12 mm nicht unterschreiten und es muß aus möglichst dünner Kupferfolie hergestellt sein. Als Erklärung hierfür vermute ich zwei Gründe:

1. je dünner das Material des Kupferröhrchens, desto stärkere Erwärmung durch das endständige Mikroflämmchen;

2. bei der Berührung des Substanzdampfes mit der Innenwandung des heißen Kupferröhrchens findet eine kontakt-katalytische Zersetzung

der organischen Substanz mit anschließender Kupferhalogenidbildung statt. Dazu muß die Kontaktfläche eine gewisse Mindestlänge haben.

Die Empfindlichkeit des mit dem unten genau beschriebenen Apparat ausgeführten Halogennachweises konnte bis jetzt noch nicht ermittelt werden. Sie muß sehr groß sein; denn es war damit möglich, das Halogen eines mit bloßem Auge soeben noch erkennbaren Stäubchens des Schlafmittels „Noctal" (5-Isopropyl-5-[bromallyl]-barbitursäure), das seinerseits wieder durch das Tablettenbindemittel (Milchzucker bzw. Stärke) verdünnt war, an einem kurzen, aber deutlich erkennbaren blaugrünen Aufleuchten zu erkennen.

Das Gerät läßt sich nicht nur zum Halogennachweis in festen Substanzen, sondern auch für flüssige und gasförmige Stoffe verwenden. Die Versuche hierzu sind noch nicht abgeschlossen; bisher gelangen folgende Versuche: Flüssigkeiten, wie Tetrachlorkohlenstoff, auch in wäßriger Suspension, wurden in eine Waschflasche gegeben und diese zwischen Leuchtgasquelle und Gerät geschaltet, so daß das Leuchtgas durch die Flüssigkeit perlte, bevor es in das Glasröhrchen eintrat. Es konnten so Spuren in Wasser gelösten, geruchlich kaum noch wahrnehmbaren Chloroforms in langandauernder Reaktion deutlich nachgewiesen werden. Flüssiges Paraffin, in dem eine Spur Chloroform gelöst war, wurde in der Waschflasche mit Chrom-Schwefelsäure oxydiert und in gleicher Weise behandelt. (Nachweis von Halogenen in Fetten, Mineralölen, so von Phosgen, das bei Feuerlöschung mit „Tetra" entstanden ist.) Zum Nachweis halogenierter Gase in der Luft wurde das Glasröhrchen mit aktiver Kohle beschickt und die zu untersuchende Luft längere Zeit hindurchgesaugt. Das Röhrchen wurde dann, wie eingangs bei der festen Substanz beschrieben, weiter behandelt (das Gas wird durch Erhitzen aus der Kohle ausgetrieben). Soll ein auf einem Deckgläschen aufgefangenes Sublimat auf Halogen geprüft werden, braucht man nur das Deckgläschen in kleine Splitter zu zerbrechen, diese in die Glaskammer des Gerätes zu geben und als „feste Substanz" wie oben weiterzubehandeln.

Bei der Besprechung der *Beilstein*-Probe sagt *H. Meyer*[1]: „... Die Reaktion gelingt bei allen Körperklassen organischer Substanzen, nach *Nolting* und *Trautmann*[2] sind allerdings auch einige halogenfreie Verbindungen der Pyridinreihe imstande, mit Kupferoxyd in die Flamme gebracht diese grün zu färben. Nach *Milrath*[3] zeigen auch Harnstoff, Sulfoharnstoff und einige in α-Stellung substituierte Pyridinderivate die *Beilstein*-Reaktion, die hier offenbar von der Bildung von Cyankupfer herrührt."

Nach meinen Versuchen lieferte reiner Harnstoff eine im Verhältnis zur angewandten Substanzmenge sehr geringe Grünfärbung der Flamme; mit o-Oxychinolin wurde ein stark gelb-leuchtendes Flämmchen erhalten, das von einem grünen Saum umgeben war. Hierzu zitiert auch *Fr. Schneider*[4] einige Autoren (*van Alphen*[5], *Gilman* und *Kirby*[6]), nach denen die *Beilstein*-Probe nicht immer zuverlässig ist.

Beschreibung des Gerätes und Ausführung der Reaktion.

Das Gerät kann man mit den einfachsten Mitteln leicht und rasch selbst herstellen. Ein Glasrohr vom Durchmesser zirka 7 bis 8 mm wird auf einen inneren Durchmesser von zirka 1,5 mm ausgezogen und auf etwa 10 cm Gesamtlänge abgeschnitten. Sodann schneidet man aus einer Kupferfolie von der Stärke gewöhnlichen Briefpapieres ein Blättchen von der Größe 15 × 15 mm und stellt daraus durch Umwickeln einer Stricknadel ein Röhrchen mit einem inneren Durchmesser von 1 mm her, schiebt dieses zirka 3 mm tief in das verjüngte Ende des Glasrohres hinein und verschmilzt es dort gasdicht mit dem Glase (Sparflämmchen oder Gebläse). An der Verschmelzungsstelle nimmt das Glas eine siegellackrote Farbe an (Kupfersilikat?). Für die Prüfung auf halogenhaltige Gase stellt man ein besonderes Röhrchen, wie eben beschrieben, her, beschickt es mit mehreren Stückchen ausgeglühter aktiver Kohle, schiebt zu deren Befestigung ein Knäuel aus Kupferdraht hinterher und schnürt hinter diesem das Glasröhrchen etwas ein, um ein Herausgleiten des Drahtknäuels bzw. der Kohlestückchen zu verhindern. Das Gerät wird nun an dem weiteren Ende durch einen Gasschlauch mit dem Gashahn verbunden, Leuchtgas hindurchgeleitet und letzteres am Kupferröhrchen angezündet. Das Flämmchen ist so zu regulieren, daß es etwa 2 bis 3 mm lang ist und nicht leuchtet. Das Glas- und Kupferröhrchen ist sodann durch allseitiges Erwärmen mit einem Sparflämmchen auf Halogenfreiheit zu prüfen und gegebenenfalls solange zu erhitzen, bis das Reaktionsflämmchen keine Grünfärbung mehr zeigt. Nach Abkühlung werden einige Stäubchen Analysensubstanz mit einem Mikrospatel in das Glasröhrchen gegeben (bei *A*, s. Abb. 1), der Gasschlauch wieder angeschlossen und das Mikroflämmchen entzündet. Nun wird die Stelle des Glasröhrchens, an der die eingebrachte Substanz liegt, von außen her mit einem Sparflämmchen erwärmt und das Mikroflämmchen beobachtet. Bei manchen Substanzen erscheint die Grünfärbung der Flamme fast sofort (falls Halogen vorliegt); bei anderen bildet sich an kühleren Stellen im Glasrohr ein Sublimat, das man durch Erwärmen mit dem Sparflämmchen durch das Kupferröhrchen hindurch in das Mikroflämmchen treibt. In gleicher Weise ist mit Sublimaten auf Deckglassplittern (wie oben angedeutet) und mit gasbeladenen Aktivkohlestückchen zu verfahren. Ist die zu prüfende Substanz flüssig, gibt man sie in ein kleines Waschfläschchen, so daß sie von dem Leuchtgas durchperlt und mitgerissen wird. Das gleiche gilt für Fette, Öle und Mineralöle; diese müssen jedoch zur Freimachung des Halogens vorsichtig mit starker Chrom-Schwefelsäure zersetzt werden. Nach Beendigung der Probe sind Glas- und Kupferröhrchen sorgfältig auszuglühen. Der ganze Vorgang erfordert, wie fast alle mikrochemischen Verrichtungen, eine gewisse Übung.

Zusammenfassung.

Es wird ein Gerät und dessen Handhabung beschrieben, das sich für den Halogennachweis nach *Beilstein* in kleinsten Mengen organischer Gase, Flüssigkeiten oder fester Stoffe eignet.

Summary.

A device and its manipulation are described, which is suitable for detecting halogens by the *Beilstein* method in very small samples of organic gases, liquids, or solids.

Résumé.

On décrit un appareil et sa manipulation pour la recherche des halogènes par la méthode de *Beilstein* dans des échantillons très petits de gaz, liquides ou solides organiques.

Literatur.

[1] *H. Meyer*, Analyse und Konstitutionsermittlung. Wien: J. Springer. 1938. S. 166.

[2] *E. Noelting* und *E. Trautmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 3654 (1890).

[3] *H. Milrath*, Chem.-Ztg. **33**, 1249 (1909).

[4] *F. Schneider*, Qualitative Organic Microanalysis. New York: J. Wiley. 1947. S. 84.

[5] *J. van Alphen*, Rec. trav. chim. Pays-bas **52**, 567 (1933).

[6] *H. Gilman* und *J. E. Kirby*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1575 (1929).

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

Halbquantitative papierchromatographische Bestimmung des Germaniums mit Phenylfluoron.

Von

Inge-Maria Ladenbauer.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 30. Dezember 1954.)

1. Grundsätzliches.

Die halbquantitative Bestimmung des Germaniums wurde analog dem Prinzip einer Methode von *Fisher*, *Parsons* und *Morrison*[1] zur quantitativen Bestimmung der Aminosäuren auf papierchromatographischer Grundlage ausgeführt. Diese Autoren stellten von dem quantitativ zu untersuchenden Aminosäuregemisch durch jeweiliges Verdünnen auf das Dreifache eine Reihe von Lösungen her. Davon wurden jeweils 5 μl auf das Filtrierpapier aufgetragen und chromatographiert. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte auf dreierlei Art:

1. Auswertung auf Grund der Länge der ovalen Flecken in der Fließrichtung. Diese Länge ist proportional der Konzentration. Die Methode läßt sich jedoch nur bei ovalen und gleichmäßig ausgebildeten Flecken anwenden. Die erzielte Genauigkeit ist nicht besonders groß.

2. Planimetrische Auswertung: Die Fleckengröße, die in einer linearen Beziehung zum Logarithmus der Verdünnung steht, wird durch Auszählung bestimmt. Dieses Verfahren wird als universell anwendbar bezeichnet.

3. Auswertung mit Hilfe eines Hilger-Photometers.

Da die planimetrische Auswertung rasch und einfach ausgeführt werden kann und die erreichbare Genauigkeit von den Autoren mit $\pm$ 5% angegeben worden ist, wurde versucht, die halbquantitative Bestimmung des Germaniums analog zu dieser Methode vorzunehmen.

Es wurden zwei Verdünnungsreihen hergestellt. Als Stammlösung für die Verdünnungsreihe, bei der jede ein Drittel der Konzentration

der vorhergehenden Lösung betrug, diente eine Germaniumlösung, die durch Auflösen von Germaniumdioxyd in Wasser hergestellt worden war. Eine zweite Verdünnungsreihe mit der Verdünnung auf je das Doppelte wurde aus einer Germaniumlösung bereitet, die durch Schmelzen von Germaniumdioxyd mit Natriumcarbonat, nachheriges Lösen in dest. Wasser und Ansäuern der Lösung mit verd. Schwefelsäure gewonnen worden war. Die Titer der beiden Lösungen waren mit Hilfe der Oxingermanomolybdat-Methode[2] bestimmt worden.

Zur quantitativen Bestimmung wurden jeweils 10 μl der einzelnen Lösungen einer Verdünnungsreihe im Abstand von je 3 cm auf ein 15 × 29 cm großes Filtrierpapierblatt aufgetragen (vgl. die qualitative Anwendung der Methode[3]). Für die auf einem Blatt zu bestimmenden Werte ist immer dieselbe Mikropipette zu verwenden. Es konnten je Blatt stets fünf Bestimmungen gleichzeitig durchgeführt werden, und zwar drei bis vier Werte für eine Eichkurve und ein Wert der Probelösung (vgl. Abb. 1). Als Papier wurde „Schleicher & Schüll 2043b (rauh)" verwendet. Nachdem der aufgebrachte Tropfen eingetrocknet war, wurde das Blatt Papier eine Stunde in einen Zylinder, der Butanol/HBr zur Sättigung enthielt, eingehängt und anschließend 20 bis 22 Stunden mit Butanol, das mit 10%iger Bromwasserstoffsäure gesättigt war, chromatographiert. Dabei wurde dieselbe Apparatur wie bei den früheren qualitativen Untersuchungen angewendet[3]. Die Filtrierpapierblätter wurden nach einstündigem Trocknen bei Zimmertemperatur vorsichtig mit Phenylfluoronlösung besprüht. Die Reagenslösung war 0,05%ig an Phenylfluoron in 75 Teilen Alkohol + 25 Teilen Salzsäure ($D = 1{,}19$). Sofort nach dem Besprühen sind die Fleckenränder mit Bleistift nachzuziehen, da sie bei zu langem Warten, aber auch zu starkem Besprühen undeutlich und verwaschen werden.

Die Bestimmung der Fleckengröße kann entweder mit transparentem Millimeterpapier oder durch Übertragen auf glatten, dünnen Karton und Auswägen erfolgen. Da der Pappkarton jedoch nie an allen Stellen die gleiche Stärke, das heißt das gleiche Gewicht je Flächeneinheit, besitzt, treten bei dieser Methode zusätzliche Fehlermöglichkeiten hinzu. Daher ist die Methode des Auszählens vorzuziehen.

Zur Bestimmung des Germaniumgehaltes einer unbekannten Lösung ist es stets notwendig, eine Eichkurve aufzunehmen, das heißt mit der unbekannten Lösung sind mindestens drei Lösungen einer Verdünnungsreihe (z. B. 29,35 μg, 14,68 μg, 7,34 μg, 3,67 μg in je 10 μl) verschiedener Konzentration auf demselben Papierstreifen mitzuchromatographieren. Durch diese Arbeitsweise wird der Einfluß der Versuchsbedingungen, wie Temperatur, Feuchtigkeitsgehalt von Luft und Papier, Füllung der Wanne, Luftdruck usw., eliminiert.

Empirisch zeigte sich, daß die Flächengröße des Fleckens in einer linearen Beziehung zum Exponenten des Verdünnungsfaktors steht. Man erhält das Diagramm nach Abb. 1. Dabei ist auf der Ordinate die Fläche der Flecken in mm^2 und auf der Abszisse der Exponent des Verdünnungsfaktors aufgetragen. Aus dem Diagramm kann man aus der Flächengröße der Probelösung den Exponenten des entsprechenden Verdünnungsfaktors auf der Abszisse ablesen und mittels der einfachen Umrechnungsformel

$$\log c = \log c_0 - a \cdot \log b$$

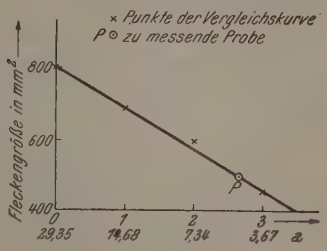


Abb. 1.

den Gehalt an Germanium in μg berechnen. In der Formel bedeutet c_0 die Konzentration der Stammlösung (Ausgangskonzentration), a die Koordinate auf der Abszissenachse und b den Verdünnungsfaktor (das heißt z. B. $b = 2$ für eine Verdünnung auf das Doppelte, $b = 3$ für eine Verdünnung auf das Dreifache).

2. Anwendung der Methode auf reine Germaniumlösungen.

Die Werte wurden sowohl nach der Wägemethode als auch nach der Auszählmethode bestimmt. Für die Wägemethode wurde die Stärke des Kartons, das heißt das Gewicht je Flächeneinheit, bestimmt. Die jeweiligen Werte wurden durch dieses Gewicht dividiert, um die Fläche zu erhalten.

Bei der Auszählmethode wurde jeder Fleck mehrmals ausgezählt und von diesen Werten der Mittelwert zur Ausrechnung verwendet.

Tabelle 1.

Angewendete Menge Ge in μg	Auszählmethode		Wägemethode	
	Gefundene Menge Ge in μg	Differenz in μg	Gefundene Menge Ge in μg	Differenz in μg
20,60	20,75	+ 0,15	20,75	+ 0,15
14,68	14,20	— 0,48	13,70	— 0,98
10,30	10,38	+ 0,08	9,69	— 0,61
4,42	4,06	— 0,36	4,29	— 0,13
4,40	4,67	+ 0,27	4,67	+ 0,27
2,01	2,18	+ 0,17	2,26	+ 0,25
1,09	1,21	+ 0,12	1,25	+ 0,16

3. Trennung des Ge von Hg, Cu, Bi und Cd mit nachfolgender Bestimmung des Ge.

Die Lösung der Metallionen wurde durch Lösen von 81 mg HgO, 93 mg CuO, 83 mg Bi_2O_3 und 85 mg CdO in verd. Bromwasserstoffsäure hergestellt und auf 10 ml aufgefüllt (2,5 ml konz. HBr/10 ml Lösung). Davon wurden 3 ml mit 0,5 ml Germaniumlösung mit dem Titer 2,937 mg Ge/ml vermischt. Die entstandene Mischung enthielt 419 μg Ge/ml und jedes einzelne Ion der 2. Gruppe lag in einer Konzentration von 6429 μg/ml vor, das heißt Germanium verhielt sich zu jedem Ion wie 1 : 15,34.

Eine zweite Lösung wurde aus 3 ml der obigen Lösung von Hg, Cu, Bi und Cd und 1 ml Germaniumlösung des Titers 2,937 mg Ge/ml hergestellt. Die Lösung enthielt also 734 μg Ge/ml und etwa 5625 μg jedes einzelnen Ions/ml, das heißt Ge : Hg (Cu, Bi, Cd) = 1 : 7,67.

Für die Eichkurven wurden dieselben Lösungen wie bei den Einzelbestimmungen des Germaniums verwendet. Bei allen folgenden Versuchen wurde nur nach der Auszählmethode gearbeitet, da diese genauer ist.

Tabelle 2.

Angewendete Menge Ge in μg	Gefundene Menge Ge in μg	Differenz in μg
7,67	7,58	— 0,09
7,67	7,57	— 0,10
7,34	6,99	— 0,35
7,34	7,29	— 0,05
5,87	5,76	— 0,11
4,19	4,52	+ 0,33
4,19	4,21	+ 0,02

Bei den chromatographischen Bestimmungen nach Tabelle 2 wurde 20 bis 22 Stunden chromatographiert. Es zeigte sich bei fast allen Versuchen ein sehr schwacher „Schwanz" von Cu bis über den Ge-Fleck hinaus. Aus diesem Grunde wurden mehrere Lösungen mit geringerer Cu-Konzentration hergestellt und chromatographiert. Es bildete sich auch bei diesen Versuchen ein (viel schwächerer) „Schwanz" von Cu aus. Die Hauptmenge des Cu befand sich natürlich dort, wo es der R_f-Wert angibt. Bei der planimetrischen Auswertung störte dieser schwache Cu-„Schwanz" nicht.

4. Trennung des Ge von Pb mit nachfolgender Bestimmung des Ge.

Die Bleilösung wurde durch Lösen von 86 mg Bleidioxyd in 6 bis 7 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure und Auffüllen auf 10 ml hergestellt. Daraus wurden folgende Lösungen bereitet:

I. 3 ml Pb-Lösung + 0,5 ml Ge-Lösung (Titer: 2937 μg Ge/ml). Das heißt, die resultierende Lösung enthielt 419 μg Ge/ml und 6429 μg Pb/ml.

II. 3 ml Pb-Lösung + 1 ml Ge-Lösung (desselben Titers). Das heißt, die resultierende Lösung enthielt 734 μg Ge/ml und 5625 μg Pb/ml.

Bei einer Laufzeit von 20 bis 22 Stunden ist der Fleck des Germaniums hufeisenförmig; das Germanium und das Blei sind teilweise überlagert, was aber bei der planimetrischen Bestimmung des Germaniums nicht stört. Bei den Versuchen Nr. 2 und 4 wurde 26 Stunden chromatographiert; die Hufeisenform war wohl etwas undeutlicher, aber trotzdem waren Germanium und Blei noch überlappt. Die besten Ergebnisse wurden bei einer Laufzeit von 40 Stunden erzielt. Das Germanium nahm dann einen runden Fleck ein und es trat auch kein Überlappungsgebiet mit Blei auf (Tabelle 4).

Tabelle 3.

Angewendete Menge Ge in µg	Gefundene Menge Ge in µg	Differenz in µg
7,34	7,09	— 0,25
7,34	7,86	+ 0,52
4,19	3,93	— 0,26
4,19	4,07	— 0,12

Tabelle 4.

Angewendete Menge Ge in µg	Gefundene Menge Ge in µg	Differenz in µg
7,34	7,09	— 0,25
7,34	7,60	+ 0,26
3,67	3,67	± 0,00

Bei einer Laufzeit von über 30 Stunden ist es besser, nur mit 5 µl der entsprechenden Lösung zu arbeiten, da sonst die Flecken der einzelnen Ionen zu groß und verwaschen werden.

5. Trennung des Ge von As, Sb und Sn mit nachfolgender Bestimmung des Ge.

99 mg As_2O_3 und 89 mg Sb_2O_3 wurden in 5 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure gelöst, auf 10 ml aufgefüllt und die folgenden beiden Lösungen bereitet:

I. Ge = 419 µg/ml, As und Sb je 6429 µg/ml,

II. Ge = 734 µg/ml, As und Sb je 5625 µg/ml.

Außerdem wurde eine analoge Sn-Ge-Lösung hergestellt.

Tabelle 5. Trennung des Ge von As und Sb.

Angewendete Menge Ge in µg	Gefundene Menge Ge in µg	Differenz in µg
7,34	7,09	— 0,25
7,34	7,96	+ 0,62
4,19	4,07	— 0,12
4,19	3,93	— 0,26

Tabelle 6. Trennung des Ge von Sn.

Angewendete Menge Ge in µg	Gefundene Menge Ge in µg	Differenz in µg
7,34	7,61	+ 0,27
7,34	6,85	— 0,49
4,19	4,16	— 0,03
4,19	3,93	— 0,26

Sowohl bei der As-Sb-Ge-Trennung als auch bei der Sn-Ge-Trennung haben die Ge-Flecken Hufeisenform, die bei längerer Laufzeit schwächer werden bzw. verschwinden.

6. Trennung des Ge von Co, Ni, Fe, Mn, Cr, Al und Zn mit nachfolgender Bestimmung des Ge.

Es wurde eine Lösung durch dreimaliges Abrauchen von 369 mg $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, 369 mg $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, 75 mg met. Fe, 156 mg $MnCO_3$, 75 mg Al-Folie, 75 mg Zn-Staub und 150 mg Chromsäureanhydrid (hygroskopisch) bereitet. Der Abdampfrückstand wurde in 1 ml Bromwasserstoffsäure gelöst und die Lösung auf 10 ml aufgefüllt.

Aus 3 ml dieser Lösung + 1 ml Ge-Lösung wurde Lösung I hergestellt: Ge = 734 μg/ml; Metallionen je 5625 μg/ml.

Aus 3 ml der obigen Lösung + 0,5 ml Ge-Lösung wurde Lösung II hergestellt: Ge = 419 μg/ml; Metallionen je 6429 μg/ml.

Bei den Bestimmungen der Tabelle 7 lag das Chrom teilweise als Chromat vor. Es trat bei einer Laufzeit des Chromatogrammes von von 20 Stunden ein annähernd 70 mm² großes Überlappungsgebiet auf. Beim Versuch Nr. 2 wurde 36 Stunden chromatographiert; hierbei war das Überlappungsgebiet nur etwa 20 mm² groß.

Tabelle 7.

Angewendete Menge Ge in μg	Gefundene Menge Ge in μg	Differenz in μg
7,34	6,85	— 0,49
7,34	7,60	+ 0,26

Weil das Arbeiten mit der oben erwähnten Lösung nicht gut verlief, wurde eine zweite Lösung mit Cr(III) hergestellt, indem das Chromsäureanhydrid vor Zugabe der anderen Ionen dreimal mit konz. Bromwasserstoffsäure abgeraucht wurde. Damit wurden bei 20 Stunden Laufzeit gute Ergebnisse erzielt (Tabelle 8).

Tabelle 8.

Angewendete Menge Ge in μg	Gefundene Menge Ge in μg	Differenz in μg
7,34	6,85	— 0,49
7,34	7,09	— 0,25
4,19	4,22	+ 0,03
4,19	4,07	— 0,12

Infolge der Anwesenheit so vieler Ionen fielen die Grenzen der einzelnen Flecken etwas unscharf aus. Man darf daher nur mit sehr wenig Phenylfluoronlösung besprühen und muß die Flecken *sofort* eingrenzen, da sie sonst zu stark verwaschen sind.

Bei den Versuchen der Tabelle 9 wurde 30 bis 40 Stunden lang chromatographiert. Dabei empfahl es sich, mit nur 5 μl zu arbeiten.

Auch mit glattem Papier „Schleicher & Schüll 2043b" wurden bei den Trennungen des Ge von Cu, Cd, Hg, Bi, von As, Sb, von Sn, von Pb, von Co, Ni, Mn, Fe, Al, Cr gute Ergebnisse erzielt, wobei die erhaltenen R_f-Werte praktisch dieselben wie bei Anwendung der rauhen Papiersorte waren. Es war aber nötig, bei einer Laufzeit von 20 Stunden mit nur $5\,\mu l$ zu arbeiten, da sich mit $10\,\mu l$ eine starke Unschärfe der Flecken zeigte.

Tabelle 9.

Angewendete Menge Ge in μg	Gefundene Menge Ge in μg	Differenz in μg
7,34	7,09	— 0,25
7,34	7,34	± 0,00
7,34	7,87	+ 0,53
4,19	4,52	+ 0,33
4,19	4,22	+ 0,03

Herrn Prof. Dr. *F. Hecht* sei für die Anregung zu dieser Arbeit der beste Dank ausgesprochen.

Zusammenfassung.

Unter Anlehnung an die bereits früher ausgearbeitete papierchromatographische Methode zum Nachweis des Germaniums mit Phenylfluoron wird ein halbquantitatives Verfahren angegeben, das auf der planimetrischen Auszählung der Fleckengröße des Germaniums beruht. Die Ergebnisse der Trennungen des Germaniums von den wichtigsten Elementen der 2. und 3. analytischen Gruppe zeigten im Durchschnitt eine Genauigkeit von ± 6%.

Summary.

Pursuant to the paper chromatographic method previously described for the detection of germanium with phenylfluorone, a semi-quantitative procedure is given, which is based on the planimetric measurement of the size of the flecks of the germanium. The results of the separations of the germanium from the most important elements of the 2nd and 3rd analytical groups gave a mean accuracy of ± 6%.

Résumé.

Pour suivant l'étude de la méthode chromatographique sur papier déjà décrite pour la détection du germanium par la phénylfluorone, on a mis au point une méthode semi-quantitative basée sur la mesure planimétrique des taches du germanium. Les résultats de la séparation du germanium des éléments les plus importants de la 2e et 3e groupe analytique donnent une précision moyenne de ± 6%.

Literatur.

[1] *R. B. Fisher, D. S. Parsons* und *G. A. Morrison*, Nature **161**, 764 (1948).
[2] *F. Hecht* und *G. Bartelmus*, Mikrochem. **36/37**, 466 (1951).
[3] *Inge-Maria Ladenbauer, L. K. Bradacs* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 388. — *Inge-Maria Ladenbauer* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 397.

Zur Anwendung der Kristallmorphologie und der Kristalloptik in der qualitativen Mikroanalyse.

Von

H. Jurány †, Bremen.

(Eingelangt am 3. Januar 1955.)

Wie überall, so gilt ganz besonders in der Chemie der Satz: Je mehr Eigenschaften eines Stoffes bekannt sind, desto zuverlässiger kann er identifiziert werden. Eine Arbeitsweise, die dieser Forderung weitgehend nachkommt und in das Gebiet der Mikrochemie reicht, besteht darin, daß der zu prüfende Stoff (bzw. ein geeignetes Derivat, Salz oder eine sonstige chemische Verbindung) in kristalliner Form abgeschieden und daß daran unter dem Mikroskop alle zu beobachtenden Kristalleigenschaften studiert werden, als da sind: Kristallhabitus, Kristalltracht, Kristallumrisse, Kristallwinkel, Farbe, (eventuell charakteristische) Zwillingsbildung, Lichtbrechung, Kristallsystem sowie eine Reihe kristalloptischer Eigenschaften wie schwache oder starke Doppelbrechung (Polarisationsfarben), Auslöschungswinkel, Dispersionsfarben, Additionsfarben, Dichroismus, Brechungsindizes in den verschiedenen Richtungen, Ein- oder Zweiachsigkeit, Lage der Achsenebene und des optischen Charakters. Diese Zusammenstellung zeigt, daß man an Hand weniger gut ausgebildeter Kristalle eine stattliche Anzahl von Eigenschaften studieren kann, aus deren Zusammentreffen man in vielen Fällen die betreffende Substanz mit einer einzigen Reaktion (bzw. als Sublimat, Umkristallisat) eindeutig identifizieren kann. Dieses Verfahren läßt sich hinsichtlich der morphologischen Beobachtung bereits mit jedem guten Mikroskop durchführen; noch günstiger ist die Beobachtung unter dem Polarisationsmikroskop zur Feststellung der kristalloptischen Eigenschaften. Diese Methode, die man als „Kristalloskopie" bezeichnen kann, erfordert nicht zu große kristallographische und kristalloptische Kenntnisse, die man sich rasch erarbeiten kann. Glücklicherweise sind die auf dem Objektträger entstehenden Kristallformen in den allermeisten Fällen relativ einfacher Art. Diese morphologisch-kristalloptische Methode ist keineswegs neu; sie wird seit Urzeiten in

der Petrographie geübt, um an Gesteindünnschliffen die einzelnen Mineralien auf trockenem Wege zu identifizieren und aus deren Gesamtheit die Gesteinsart zu bestimmen. In der Toxikologie, wo oft so winzige Mengen an zu identifizierender Substanz zur Verfügung stehen, daß chemische Reaktionen wegen zu geringer Empfindlichkeit nicht mehr ausreichen, ist dieses Verfahren unentbehrlich und bot schon in manchen verzweifelten Fällen die einzige Möglichkeit, eine mühsam isolierte Substanz zu identifizieren.

Das geschilderte Verfahren bietet in den Fällen, in denen es sich anwenden läßt, hinsichtlich der Identifizierung beträchtliche Vorteile, wie verlustfreies Arbeiten mit geringsten Substanzmengen. Häufig kann man Trennungen mit umständlichen Filtrationen oder dem lästigen Behandeln mit Schwefelwasserstoff umgehen und ein gesuchtes Ion nach Zufügen eines einzigen Reagens identifizieren. So kann man z. B. Calcium (sofern nicht gleichzeitig störendes Strontium oder Barium vorhanden ist) in salzsaurer Lösung sofort nach Zufügen von etwas Natriumsulfatlösung an der Bildung der sehr charakteristischen „Schwalbenschwanzzwillinge", an der geringen Doppelbrechung, an dem Auslöschungswinkel und der Lage der Additionsfarben erkennen. Cadmium läßt sich an der Kristallform und dem Auslöschungswinkel seines Oxalates, ebenso umgekehrt das Oxalat-Ion als Calciumoxalat identifizieren. Für das Tartrat-Ion ist gedrungene rhomboidale Kristallgestalt des Silbersalzes mit den Riefungen, dem Kristallwinkel von 60°, den lebhaften Polarisationsfarben, dem Auslöschungswinkel von 42 bis 44° und vor allem der bei anderen Kristallen selten vorkommenden Bildung knieförmiger Zwillinge beweisend. Salicylsäure läßt sich bereits als Sublimat an ihren sehr lebhaften Polarisationsfarben (II. bis höchste Ordnung) und dem seltenen Auslöschungswinkel von 43° sowie als Silbersalicylat mit den in besonders reinen Farben polarisierenden monoklinen Prismen und der Auslöschung von 19° erkennen. Bei den bekannten braunen „*Teichmann*schen Häminkristallen" (Blutnachweis) lassen sich außer der Kristallform auch noch der Auslöschungswinkel und der Dichroismus (hellbraun/schwarzbraun) zur Bestätigung heranziehen. Hierher gehören auch die Mikrobechermethoden zum Nachweis von Aldehyden, Aceton u. a. Letzteres läßt sich (z. B. als Vergällungsmittel in Äthylalkohol) rasch durch einfaches Verdunstenlassen weniger Tropfen gegen einen hängenden Tropfen einer p-Nitrophenylhydrazin-Lösung auffinden (gelbe Trübung aus stark polarisierenden spitzen Nadeln mit der Auslöschung von 35 bis 38°[1]). Winzige Mengen von Blausäure, aus Salzgemischen mit Schwefelsäure freigemacht, bilden im hängenden Tropfen einer hochkonzentrierten Silbernitratlösung lebhaft polarisierende monokline Platten mit rhombischem Umriß (symmetrische Auslöschung), auf der Kante stehende erscheinen in allen Farbordnungen gebändert mit einer

Auslöschung von 27°[1]. Einige andere Stoffe, deren kristalline Struktur nicht ohne weiteres ins Auge fällt, wie Stärkekörner, Baumwollfasern und andere Pflanzenhaare, Tylose u. a., lassen sich im parallel-polarisierten Licht an ihrem Aufleuchten und ihrer eigentümlichen Gestalt auf den ersten Blick erkennen (z. B. hebt sich Kartoffelstärke durch ihr kräftiges Aufleuchten deutlich von den sehr schwach doppelbrechenden Getreidestärkearten ab; die „Trägerzellen" der Sojabohne sowie die perlschnurartigen Tylosefäden fallen augenblicklich durch ihr Leuchten und ihre Gestalt auf). In Substanzen, die sich im polarisierten Licht isotrop verhalten, wie z. B. im Kochsalz, lassen sich doppelbrechende Verunreinigungen, wie Anhydrit (= wasserfreies $CaSO_4$), mühelos feststellen. Eine sehr wichtige Anwendung findet die Kristalloskopie in der chemischen Lebensmitteluntersuchung zur Unterscheidung von Pflanzen- und Tierfetten auf Grund ihres Gehaltes an Phytosterin bzw. Cholesterin, deren Kristalle scharfe Unterschiede in Kristall- und Auslöschungswinkeln aufweisen.

Es gibt auch Mehrfachreagenzien, wie das Ammoniumquecksilberrhodanid, das mit Cu^{2+}-, Zn^{2+}-, Cd^{2+}-, Co^{2+}-Ion, sofern nur eines davon vorliegt, für jedes Ion charakteristische Kristalle liefert, bei Mischungen durch eigenartig gefärbte Mischkristalle auf das Vorhandensein mehrerer dieser Kationen aufmerksam macht und zugleich Fe^{3+} durch die rotbraune Färbung der Probelösung anzeigt. Ähnlich ist es bei der gleichzeitigen Verwendung von Cs- und J-Ionen, mit denen man bei Objektträgerreaktionen erkennen kann, ob Bi, Sb, Hg(II), Pb, Ag, Cu, Tl(III), Sn(IV), Au, Pt(IV) und ferner ob ein Gemisch oder keines derselben vorliegt. Ein solches Reagens kann unter Umständen zugleich Gruppen- und Spezialreagens sein. Die Beispiele ließen sich ins Unendliche vermehren. Anderseits soll hier nicht behauptet werden, daß die Kristalloskopie eine Universalmethode ist; selbstverständlich ist auch sie in ihrer Verwendbarkeit beschränkt.

Zum eigentlichen Kern der vorliegenden Betrachtung: Angesichts der zahllosen Anwendungsmöglichkeiten dieser Arbeitsweise, verbunden mit der erhöhten Identifizierungsmöglichkeit trotz einfachster Arbeitsbedingungen, ist es in hohem Maße wünschenswert, daß die vielen Lücken in der Literatur hinsichtlich der Angaben über Kristalleigenschaften ausgefüllt werden, daß Autoren bei neu aufgefundenen Stoffen und Reaktionen in gleicher Weise wie den Schmelzpunkt so auch die Kristalleigenschaften (morphologische und kristalloptische) angeben und die optimalen Bedingungen zur Erzielung guter Kristalle feststellen. Solche Angaben können mangels eindeutiger Nachweisreaktionen gegebenenfalls als Grundlage für eine kristalloskopische Identifizierung dienen, z. B. bei Vitaminen, Heilmitteln, Schädlingsbekämpfungsmitteln; denn bei der Schmelzpunktbestimmung ist man nie sicher, ob die Substanz in

genügender Reinheit vorliegt. Selbst wenn solche Angaben zunächst unwichtig erscheinen, können sie doch in Forschung und Analyse für andere Bearbeiter von Wert sein zur Unterscheidung verschiedener Substanzen, z. B. bei fraktionierter Sublimation. (Beispiel: Fraktioniert-sublimative Trennung von Benzoësäure/Salicylsäure/o-Chlorbenzoësäure/p-Chlorbenzoësäure; große Unterschiede in Polarisationsfarben und Auslöschungswinkeln, die zu erkennen gestatten, wann die Sublimation der einen Substanz beendet ist und die der anderen beginnt.) Das gleiche gilt für Angaben in Handbüchern, Lehrbüchern und Referaten in Zeitschriften. Mit der zuweilen anzutreffenden alleinigen Angabe „kristalliner Niederschlag", „charakteristische Kristalle", „schiefe Auslöschung" (ohne Angabe des Auslöschungswinkels) ist oft so gut wie nichts anzufangen, während die vollständige Kristallbeschreibung unter Umständen zur Identifizierung des betreffenden Stoffes entscheidend beitragen könnte. So bleibt manche — vielleicht kristalloskopisch sehr wertvolle — Nachweisreaktion aus dem einfachen Grunde unbeachtet, weil der Analytiker in der Unsicherheit betreffs des Aussehens der Kristalle und aus Mißtrauen, daß auch andere Stoffe in ähnlicher Weise reagieren könnten, vor deren Verwendung zurückschreckt. Anders, wenn der Autor alle Eigenschaften angibt; dann kann man nachprüfen, ob die erhaltenen Kristalle die Eigenschaften besitzen, wie sie der betreffende Autor beobachtet hat. Bei vielen mit Mehrfachreagenzien erhaltenen kristallinen Verbindungen (Pikrate, Aurate usw.) oder den freien Substanzen, wie kristallinen Aldehyden, Säuren, Alkoholen, Estern, Schlafmitteln, müßten die oben angeführten Kristalleigenschaften nachträglich festgestellt werden. Ich fand zufällig, daß Kristalle von Nicotinpikrat (flache Nadeln) an nicht zu dicken Individuen eine vollständige zweiachsige Achsenfigur, Achsenebene parallel der Längsrichtung des Kristalls, erkennen ließen. (Möglichkeit, daß das eine selektive Eigenschaft darstellt; denn *vollständige* Achsenbilder sind selten anzutreffen.) So ist es, um ein Beispiel für die Wichtigkeit der vollständigen Angabe der Kristalldaten zu erwähnen, der sehr sorgfältigen Arbeit von *Kofler* und *Fischer* „Über die Polymorphie des Luminals"[2], worin die Verfasser eingehend sämtliche Kristalleigenschaften der von ihnen beobachteten verschiedenen Modifikationen des Luminals beschreiben, zu danken, daß man Luminal an Hand nur weniger Mikro(sublimat)kriställchen allein auf Grund dieser Daten einwandfrei identifizieren kann. Da bei derartigen Beobachtungen kein Substanzverlust eintritt, können die Bestimmungen des Schmelzpunktes und Mischschmelzpunktes immer noch angeschlossen werden. Auch müßten einfache Kristallskizzen angefertigt werden, um die Lage der Kristallwinkel, Auslöschungsrichtungen, Achsenebenen und -figuren zu veranschaulichen. Zur Begründung möchte ich eine merkwürdige Unstimmigkeit in der Literatur erwähnen, die die Auslöschung der als

Sublimat erhaltenen Kristalle der Zimtsäure betrifft. *Behrens*[3] und *Fischer*[4] geben sie als „gerade" an, während *Tunmann*[5] sie als „schief" bezeichnet. Ich beobachtete rhomboidale Lamellen mit einem Kristallwinkel von 40° und schiefer Auslöschung von 39 bis 41°, wobei der eine Arm des Auslöschungskreuzes der kürzeren Kristallkante parallel verläuft. Welche Angaben sind nun richtig? Meiner Ansicht nach haben die zitierten Autoren trotz der Abweichungen richtig beobachtet und ich erkläre mir letzteres damit, daß in allen Fällen Kristalle beobachtet wurden, die zwar im mathematischen, nicht aber im kristallstrukturellen Sinne kongruent waren, indem im Falle der „geraden" Auslöschung die Kristalle sich längs des mit dem einen Arm des Auslöschungskreuzes parallel verlaufenden Kristallwinkelschenkels gestreckt hatten, im Falle der „schiefen Auslöschung" jedoch parallel dem anderen Schenkel. Die Ursache der sonderbaren Unstimmigkeit ist also in der seltenen Übereinstimmung zwischen Kristallwinkel und Auslöschungswinkel zu suchen. Aus dem eben Gesagten geht hervor, daß es vom Zufall abhängt, ob ein Analytiker Zimtsäurekristalle in Übereinstimmung mit der ihm gerade vorliegenden Literaturangabe vorfindet oder nicht. Es erscheint daher angebracht, daß die besprochene Irrtumsmöglichkeit durch eine Kristallzeichnung mit eingezeichnetem Auslöschungskreuz und entsprechendem Hinweis beseitigt wird.

Ferner gibt es Fälle, bei denen monokline, an sich aus rhomboidalen Platten bestehende Kristalle auch mit rhombischem Umriß entwickelt sind (kenntlich an nicht symmetrischer Auslöschung). Bei ihnen wird man am selben Individuum je nach Wahl der Kristallbezugskante zwei verschiedene Auslöschungswinkel messen. Auch in solchen Fällen gibt eine Zeichnung am sichersten die Auslöschungsverhältnisse wieder.

Zu begrüßen wäre auch die Zusammenstellung aller Kristalleigenschaften — etwa in Tabellenform — zumindest für analytisch wichtige Stoffe*. Für die Toxikologie wäre das sicher von großem Wert, weil oft nur winzige Sublimatmengen vorhanden sind und man bei der Mikroschmelzpunktbestimmung durchaus nicht sicher ist, ob die Substanz rein ist und außerdem die Mikroschmelzpunktbestimmung oft eine sehr unerfreuliche Aufgabe ist, weil viele Substanzen bereits vor Erreichung ihres Schmelzpunktes zwischen Objektträger und Deckglas restlos fortsublimieren und damit für die Untersuchung verloren sind**. Bei der

---

* Verf. fand kürzlich, daß sich in jedem Heft der amerikanischen Zeitschrift „Analytical Chemistry" eine Sonderspalte „Crystallographic Data" befindet, in der die kristallographischen und kristalloptischen Eigenschaften einer analytisch wichtigen Substanz aufs genaueste besprochen werden, offenbar mit dem gleichen, in dieser Arbeit geforderten Ziel.

** Eine sehr lohnende Aufgabe ist daher die Auffindung eines durchsichtigen und hochschmelzenden Materials, aus dem eine flache Tasche

Prüfung auf Schlafmittel bedeutete dies, wie bereits an dem Beispiel des Luminals angedeutet, eine große Hilfe.

Abschließend möchte ich zur Vereinfachung der mitunter sehr schwierigen Kristallbeschreibung die Schaffung eines internationalen Kristallformenkodex bzw. einer Terminologie anregen, worin alle bisher beobachteten Formen (eventuell Zerrformen) mit Zeichnungen und sicher reproduzierbaren Beispielen verzeichnet werden, damit künftige Autoren sich auf die in Frage kommenden Typen beziehen können, um die zu beschreibenden Kristalle kurz und eindeutig zu kennzeichnen. Bezeichnungen, wie Hexaëder, Oktaëder, Tetraëder, hexagonale Blättchen, Brettchen, Sargdeckel, rhombische Bipyramiden, Zaunlatten, Wetzsteine, Schiffchen, Weidenblätter, rhomboidale Lamellen, sind ohne weiteres verständlich; schwieriger ist es, die Kristalle des Zink-Uranylacetats (Kombination aus Pinakoid/Rhomboëder = trigonales Kristall-System) verständlich zu beschreiben. Jedoch die verschiedenen Variationen, z. B. der monoklinen Prismen, selbst bei einfachen Formen, sind ohne Zeichnung kaum so zu beschreiben, daß sie in dem gewünschten Sinne zu verstehen sind. Die mineralogische Darstellungsweise durch Zonen- und Flächensymbole erscheint für chemische Zwecke viel zu kompliziert, da sie weitgehende kristallographische Kenntnisse erfordert. Ferner bestehen Schwierigkeiten, bei unsymmetrisch geformten Kristallen die Lage der Auslöschungsrichtungen relativ zum Kristallumriß mit Worten zu beschreiben (z. B. bei rhomboidalen Lamellen). Auch die relative Lage der Auslöschungsrichtungen ist eine Kristalleigenschaft, die unter Umständen zur Unterscheidung von sonst gleichgeformten Kristallen dienen kann. Hat man z. B. die längere Kante einer rhomboidalen Lamelle parallel dem vertikalen Arm des Fadenkreuzes eingestellt, ist es selbst bei bekannter Größe des Auslöschungswinkels keineswegs gleichgültig, ob der Kristall im Uhrzeiger- oder im Gegensinn zu drehen ist, damit der zugehörige kleinere Auslöschungswinkel erreicht wird (Beispiel: Calciumoxalat).

Zusammenfassung.

An Hand von Beispielen wird der Wert der Kristalloskopie (morphologische und kristalloptische Kristallbeobachtung) für die Identifizierung von Substanzen besprochen und auf die Notwendigkeit hingewiesen, in der Literatur fehlende Angaben über Kristalleigenschaften zu ergänzen

angefertigt werden kann, in die das Deckglas mit dem Sublimat eingeschoben und die dann durch kurzen Druck mit einer hocherhitzten Metallkante momentan zugeschmolzen werden kann, ohne daß das Sublimat erwärmt wird. Oder: Überkleben des Sublimats mit einer durchsichtigen unzersetzlichen Folie oder dichte Festkittung eines Deckglases auf dem Objektträger mit einem wärmebeständigen, unzersetzlichen Kitt.

und solche bei Auffindung neuer Stoffe oder Nachweisreaktionen eingehend zu berücksichtigen.

Ferner wird zur Erleichterung der Kristallbeschreibung die Schaffung eines Kristallformenkodex und einer entsprechenden Terminologie angeregt.

Summary.

On the basis of examples, the value of crystalloscopy (morphologic and crystalloptic observation) has been discussed with respect to its value for the identification of materials. The need of supplementing the gaps in the literature regarding crystal properties is pointed out and it is urged that these caracteristics be kept distinctly in mind when describing new substances or detection reactions. — Moreover, attention is called to the necessity of creating a crystal-form Codex to facilitate the describing of crystals, and a suitable terminology should be developed.

Résumé.

A partir d'exemples, on discute la valeur de la cristalloscopie (morphologie et observation optiques des cristaux) pour l'identification des substances. On souligne la nécessité de combler les insuffisances de la littérature concernant les propriétés des cristaux et de bien préciser ces caractéristiques lorsqu'on décrit des substances nouvelles ou des réactions d'identification. En outre, on souligne la nécessité de créer un Codex des formes cristallines pour faciliter la description des cristaux, avec une terminologie convenable.

Literatur.

[1] *H. Jurány*, nicht veröffentlicht.

[2] *A. Kofler* und *R. Fischer*, Arch. Pharm. **273**, 483 (1930).

[3] *Behrens*, Anleitung zur mikrochemischen Analyse, Org. Teil IV, S. 92, durch *L. Rosenthaler*, Der Nachweis organischer Verbindungen. 2. Aufl. Stuttgart: F. Enke. 1923. S. 323.

[4] *R. Fischer*, Z. Unters. Lebensmittel **67**, 165 (1934).

[5] *O. Tunmann*, Pharm. Zentralhalle **54**, 133 (1913), durch Handbuch der Lebensmittel-Chemie, II. Band, 2. Teil. Berlin: J. Springer. 1935. S. 1140/41.

Columbia University, New York, N. Y.

Titrimetric Microdetermination of Sulfur in Compounds Containing Alkali or Alkaline Earth.

By

Aleksey A. Sirotenko.

(Received November 19, 1954.)

It was noticed in the combustion of metal salts of organic compounds containing sulfur that stable metal sulfates are formed[1] with the result that some of the sulfur does not reach the absorber. The sulfur can be released by treating the residue in the boat, after combustion, with 3 to 4 times its weight of boron trioxide and repeating the combustion.

The boron trioxide is not volatile[2] at the temperature of 750 to 850° C and can displace the anhydrides of stronger acids such as sulfuric. The reactions may be represented by the equations,

Combustion: Me-S-Organic Compound $+ O_2 \rightarrow Me_xSO_4$,

2nd Ignition: $Me_xSO_4 + 2\ B_2O_3 \rightarrow Me_xB_4O_7 + SO_3$.

The combustion of sample and the fusion of the residue with boron trioxide were carried out in a stream of purified moist oxygen (bubble counter filled with distilled water). To achieve complete oxidation of sulfur to oxides of sulfur, a roll of platinum wire gauze 120 mm × 180 mm (52 mesh) was used in place of platinum contact stars.

Neutral, halogen-free, 10% hydrogen peroxide solution served as absorption liquid on the spiral of the combustion tube. The collected absorbent and washings were boiled as usual for about 20 seconds to remove carbon dioxide and then immediately titrated with 0.01 N sodium hydroxide solution and methyl red as indicator.

The following table of sulfur determinations demonstrates the efficiency of the boron trioxide.

Compound	Per Cent Sulfur Found		Theory
	No Additive	B_2O_3 Added	
Potassium sulfate, K_2SO_4	—	18.27	18.41
Potassium xanthogenate, $C_2H_5OCS\text{-}SK$	29.53	39.88	40.00
Sodium 1-naphthol-4-sulfonate, $HOC_{10}H_6SO_3Na$	6.18	13.06	13.18
Barium p-toluenesulfonate, $(CH_3C_6H_4SO_3)_2Ba$	6.55	13.15	13.37

Summary.

The titrimetric dry combustion method can be employed for microdetermination of sulfur in organic compounds containing both alkali metal or alkaline earth metal and sulfur.

The residue of alkali or alkaline earth sulfate in the boat, formed during the combustion, is fused with 3 to 4 times its weight of boron trioxide, whereby sulfur trioxide is displaced by the boron trioxide.

Zusammenfassung.

Die Bestimmung des Schwefels durch Verbrennung und Titration der gebildeten Schwefelsäure kann mit organischen Verbindungen ausgeführt werden, die Alkalien oder alkalische Erden enthalten.

Der Metallsulfate enthaltende Verbrennungsrückstand wird im Schiffchen mit der 3- bis 4fachen Menge Bortrioxyd versetzt. Beim darauffolgenden Erhitzen wird das Schwefeltrioxyd in Freiheit gesetzt.

Résumé.

On peut employer la méthode par combustion à sec et titrage pour le dosage du soufre dans des composés organiques contenant un métal alcalin ou un métal alcalino-terreux.

Le résidu de sulfate alcalin ou alcalino-terreux formés pendant la combustion dans la nacelle est fondu avec trois ou quatre fois son poids de trioxyde de bore; l'anhydride sulfurique est déplacé par le trioxyde de bore.

References.

[1] *A. A. Sirotenko,* Mikrochem. **40**, 31 (1952).

[2] *Th. Moeller,* Inorganic Chemistry. New York: John Wiley. 1953. p. 752.

Laboratoire de Recherches électroniques de la Faculté des Sciences de Paris, Institut du Radium.

Ciné-Spectrographie par éclairs électroniques: son utilisation pour l'étude de la Cinétique de réactions chimiques brèves.

Par

Marcel Laporte.

Avec 11 Figures.

(Reçu le 9 décembre 1954.)

1. Ciné-spectrographie par lampes à éclairs.

Un grand nombre de réactions chimiques se réalisent dans des temps trop courts pour qu'il soit possible de pratiquer les analyses ou les dosages, en masses ou en volumes qui seraient nécessaires pour leur étude cinétique; c'est ce que nous appelerons des réactions chimiques «brèves».

Dès 1938, nous avons indiqué[1], comme moyen d'étude de telles réactions, l'utilisation des remarquables propriétés (que nous avions précédemment mises en évidence), des lampes à éclairs lumière blanche pour obtenir un enregistrement cinématographique précis des spectres d'absorption d'un milieu en cours d'évolution chimique.

Les premiers résultats, obtenus après la guerre, dans l'application de cette méthode ont été publiés[2,3]. Nous renvoyons à ces publications pour ce qui est relatif au détail des expériences qui ont permis de vérifier la validité de la méthode; nous en rappelerons seulement ici le principe; nous donnerons des renseignements sur les résultats obtenus et sur les perfectionnements apportés depuis ces publications.

Les propriétés des lampes à éclairs qui permettent leur emploi en Ciné-spectrographie sont les suivantes:

1° La décharge d'un condensateur à travers un tube à gaz rare donne naissance à l'émission d'un rayonnement qui comporte, superposé aux spectres de raies (d'arc et d'étincelles), un spectre «continu». Très faible dans l'hélium, le rayonnement à fond spectral continu croît en même temps que le nombre atomique du gaz: déjà important dans le krypton,

il est maximum dans le xénon; ce qui rend compte de l'emploi de l'un ou l'autre de ces gaz dans les lampes flash.

Nous avions observé ce fond spectral continu dans tout le visible et dans l'ultra-violet jusqu'à la limite de transparence du quartz (vers 2000 Å); il a depuis été établi qu'il s'étend dans le proche infra-rouge jusque environ un micron.

L'émission par les lampes à éclairs d'un rayonnement à fond spectral continu et cela dans un large domaine de longueurs d'onde permet d'envisager leur emploi pour l'obtention de spectres d'absorption. Les raies superposées au fond spectral continu ne sont pas gênantes et elles pourront même être utilisées comme repères de longueurs d'onde.

2° L'émission de rayonnement dans de telles décharges condensées peut être rendue extrêmement brève, c'est-à-dire apparaître sous forme d'éclairs ou flash.

On a pu mesurer la durée de ces éclairs, soit, comme nous l'avons fait nous-même en 1936, par la méthode du miroir tournant, soit, comme l'ont fait ultérieurement *Murphy* et *Edgerton*[4] par des méthodes oscillographiques.

Le résultat essentiel de ces mesures est le suivant: en réduisant le plus possible la self du circuit de décharge et en utilisant des capacités de l'ordre de quelques dixièmes de micro-farads on peut obtenir des éclairs dont la durée est seulement de quelques micro-secondes. Il est facile, avec des capacités de plusieurs micro-farads de réaliser des éclairs intenses de durée inférieure à 10^{-4} s. L'expérience ayant en outre montré qu'il suffit d'un seul éclair pour obtenir un cliché spectral d'absorption, la brièveté des éclairs permettra d'obtenir de tels clichés à des instants très précisément définis.

3° Dès 1935, nous avions indiqué un dispositif d'alimentation permettant d'obtenir des éclairs périodiques à la fréquence du Secteur alternatif d'alimentation (50 p/s en France); nous l'avons utilisé pour le premier modèle de Ciné-spectrographe*.

Il n'y a pas eu de difficultés à obtenir, liées à celle du Réseau, des fréquences inférieures, notamment des fréquences sous-multiples de celle du Secteur afin de réaliser des prises de vue à cadence plus ou moins rapide**.

4° La décharge d'un condensateur à travers un tube à gaz est à peu près complète, la tension résiduelle après décharge est seulement de quelques dizaines de volts, il en résulte que si la tension de charge dépasse quelques centaines de volts, on peut négliger l'énergie résiduelle et

* Le premier modèle de Ciné-spectrographe construit dans notre laboratoire, fonctionnait à la seule fréquence du secteur.

** Nous donnons plus loin le schéma du montage électronique étudié dans notre laboratoire par Mr. *Jacques Déjean*.

considérer que toute l'énergie dépensée pour la charge du condensateur ($W = {}^1/_2 \cdot C \cdot V^2$ en Joules, farads et kilovolts), est libérée lors de la décharge.

La durée des décharges étant extrêmement brève, il en résulte que les puissances moyennes (relatives à la durée de l'éclair), sont extrêmement grandes: par ex. si une énergie de 10 joules est libérée en 10^{-5} s la puissance moyenne pendant la durée de l'éclair est de 1 mégawatt. L'efficacité lumineuse des éclairs dépend des paramètres qui définissent la construction de la lampe (distance entre les électrodes, diamètre pression du gaz), et des conditions de la décharge (tension de charge et capacité des condensateurs); cette efficacité peut atteindre des valeurs élevées soit: 40 lumens par watt ou 40 lumens · s par joule; il en résulte que le flux lumineux moyen (moyenne rapportée à la durée de l'éclair), peut atteindre des valeurs exceptionnellement élevées, par ex. 40 millions de lumens par watt.

Ces résultats expliquent que l'on puisse obtenir l'enregistrement photographique d'un spectre d'absorption avec un seul éclair, ainsi que nous l'avons constaté dès 1938.

On voit que l'emploi de la décharge d'un condensateur à travers un tube à xénon étend aux sources de lumière la technique moderne des «impulsions» qui, dans différents domaines, notamment celui du Radar, a permis des réalisations particulièrement remarquables.

Ajoutons que l'extrême brièveté des éclairs permet l'enregistrement cinématographique des spectres d'absorption successifs sur un film se déroulant de façon continue, circonstance qui simplifie la construction de la caméra*.

En outre, si l'on relie la fréquence des éclairs à celle du réseau, il n'est même plus nécessaire de s'astreindre à un déroulement parfaitement régulier et de vitesse connue du film, puisqu'il portera sur lui-même son échelle de temps, par exemple de cinquantième en cinquantième de seconde.

Le schéma d'un appareil de prise de vue cinématographique de spectres d'absorption ou «Ciné-spectrographe» se présente alors comme indiqué sur la Fig. 1. La lampe à éclairs est représentée en L; on remarquera qu'elle présente une électrode disposée latéralement ce qui permet d'utiliser la lumière émise en «bout»; on réalise ainsi une source de grande brillance (la brillance dans une direction est en effet proportionnelle à l'épaisseur de gaz luminescent mesurée suivant cette direction): on

* On calcule aisément que si l'on emploie une hauteur de fente du spectrographe de 4 millimètres et si l'on veut prendre 50 spectres par seconde, une vitesse de déplacement du film de 250 mm/s est suffisante pour la séparation géométrique des spectres successifs; si la durée des éclairs est de 10^{-5} s, le déplacement du film pendant un éclair n'est que de 1/200 mm c'est-à-dire négligeable.

en utilise un faisceau étroit, concentré au mieux par les lentilles L_1 et L_2 sur la fente F du Spectrographe Sp, après traversée de la cuve C limitée, normalement au faisceau par deux glaces parallèles. Cette cuve

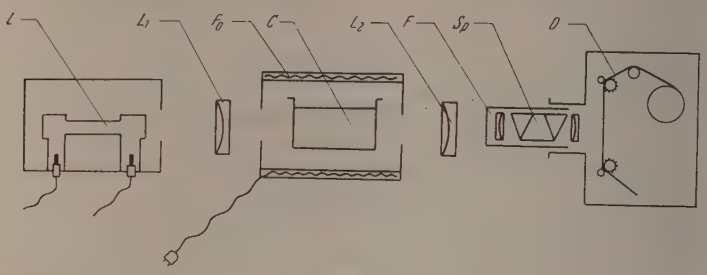


Fig. 1.

peut être disposée à l'intérieur d'un four électrique F_0 permettant d'étudier les réactions à différentes températures. Les images spectrales d'absorption sont enregistrées sur un film entraîné d'un mouvement continu par un moteur électrique non représenté.

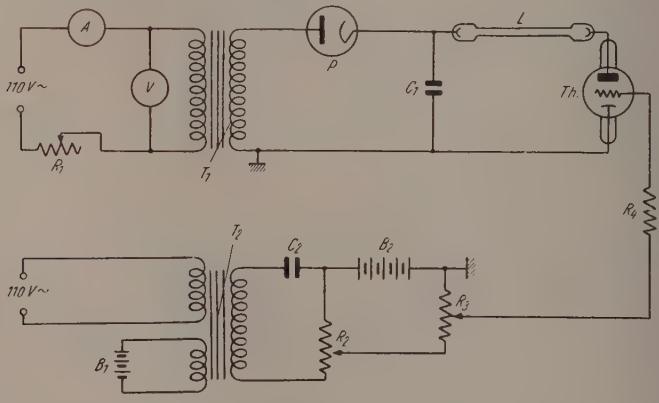


Fig. 2.

Le dispositif de production des éclairs comprenait initialement (Fig. 2). un transformateur élévateur de tension T_1, un Phanotron redresseur à gaz P, un condensateur C_1, entre les armatures duquel sont disposés en série un Thyratron Th et la lampe à éclairs.

En polarisant convenablement la grille du thyratron, il est possible de charger le condensateur sous une tension supérieure à la tension d'allumage de la lampe et par suite d'utiliser des énergies ($^1/_2 \cdot C \cdot V^2$)

suffisantes avec de faibles capacités, ce qui est favorable à l'obtention d'éclairs de faible durée. En bas de la Fig. 2 est représenté le dispositif classique d'obtention d'impulsions de tension par transformateur à noyau de fer saturé; ces impulsions produites à la fréquence du Secteur, dépolarisent la grille du thyratron et commandent les décharges.

Pour l'application particulière que nous avions en vue il était absolument nécéssaire que les éclairs successifs soient aussi réguliers que possible; il faut en effet que les variations des spectres d'absorption successifs proviennent «uniquement» des variations du milieu absorbant et non de variations dans l'intensité de la source.

Pour que deux éclairs soient identiques, il est nécessaire: 1^0 que l'amorçage de la décharge se produise toujours pour une même tension de charge du condensateur, 2^0 que la décharge amorcée se limite à celle du condensateur et ne se prolonge pas par débit du transformateur à travers la lampe allumée. Ces conditions sont réalisées si les impulsions de tension sur la grille du thyratron sont produites pendant celles des alternances où le phanotron redresseur empêche tout débit du transformateur, ce qui est aisément obtenu par un déphasage d'une demie période dans l'alimentation du dispositif d'impulsion.

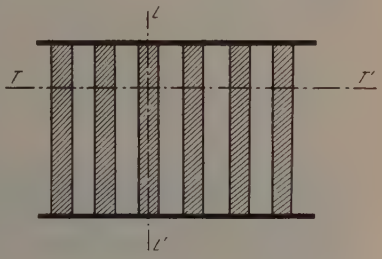


Fig. 3.

Pour vérifier l'identité des éclairs, il suffit de vérifier que les clichés spectraux, correspondant à une série d'éclairs, soit à travers la cuve vide, soit à travers la cuve contenant un absorbant de composition invariable, sont identiques entre eux.

Le contrôle de l'identité des clichés spectraux peut être obtenu aisément si l'on dispose d'un microphotomètre ou de préférence d'un microdensitomètre enregistreur; ce contrôle peut être conduit de deux manières:

1^0 On peut conduire au microphotomètre l'exploration d'un cliché spectral suivant LL' (Fig. 3) tout le long d'un spectre (exploration longitudinale). On répète cette exploration pour plusieurs spectres successifs du même film; on compare les enregistrements; s'ils sont superposables, c'est que les éclairs sont identiques.

2^0 On peut aussi conduire l'exploration du film au microphotomètre, transversalement aux spectres successifs, chaque spectre étant exploré pour la même longueur d'onde, suivant la ligne TT'; si les éclairs successifs sont identiques, la densité photographique $D(\lambda)$ reste la même d'un spectre à l'autre: l'enregistrement au microphotomètre ou au micro-densitomètre doit se présenter comme une succession d'arceaux de même hauteur.

Ce mode de vérification de la régularité des éclairs par exploration transversale du film est suffisant et d'exécution beaucoup plus rapide que le premier puisqu'il ne nécessite qu'un seul enregistrement au microdensitomètre.

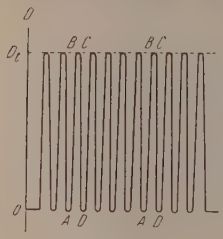


Fig. 4.

Un tel diagramme de vérification par exploration transversale d'un film d'absorption à travers la cuve remplie d'eau est reproduit Fig. 4, on voit que la hauteur des arceaux successifs est sensiblement constante; cette même vérification peut naturellement être renouvelée pour différentes longueurs d'onde.

La Fig. 5 reproduit un film de spectres d'absorption relatif à la décomposition du permanganate de potassium par l'eau oxygénée.

Nous nous proposons maintenant de montrer comment il est possible d'utiliser un film de spectres d'absorption pour obtenir des renseignements qualitatifs et quantitatifs relatifs à la Cinétique d'une réaction chimique.

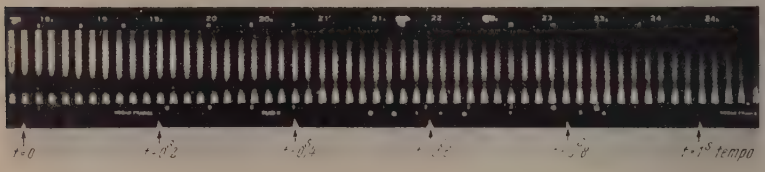


Fig. 5.

Film des spectres d'absorption relatifs à la réaction de décomposition réciproque du permanganate de potassium par l'eau oxygénée, en milieu neutre. On remarque la disparition progressive de la bande d'absorption du permanganate; la bande se resserre vers la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorption. La bande, située en haut et à droite du cliché, qui s'élargit au fur et à mesure de la réaction, est due au dépôt pulvérulent d'oxyde qui reste en suspension. La réaction a duré environ une seconde, le film présente 50 spectres d'absorption par seconde, de cinquantième en cinquantième de seconde.

Etude qualitative d'une réaction par Ciné-spectrographie.

Par renseignements qualitatifs, nous entendons des renseignements sur la nature, aux différents instants de la réaction, des différents «réactants» (molécules, atomes, radicaux...), qui y participent.

Si l'on remarque que chaque réactant possède un spectre d'absorption caractérisé par des bandes définies et que pour un mélange homogène de plusieurs substances, le spectre d'absorption résulte de l'addition des effets d'absorption des différents constituants du mélange, l'apparition ou la disparition au cours d'une réaction chimique d'un réactant particulier se manifestera par l'apparition ou la disparition dans le spectre d'absorption des bandes caractéristiques d'absorption de ce réactant.

Il est clair que si l'on a affaire à une réaction brève, il conviendra de prendre des clichés d'absorption à des intervalles de temps très courts et en des instantanés ultra-rapides, c'est-à-dire d'utiliser une Cinématographie à une cadence d'autant plus rapide que la réaction est elle-même plus courte.

Le seul examen visuel des clichés d'absorption ne sera pas suffisant en général pour identifier les bandes; un procédé plus précis consistera à explorer le spectre intéressant au microphotomètre enregistreur, en exploration longitudinale; la Fig. 6 représente un tel enregistrement.

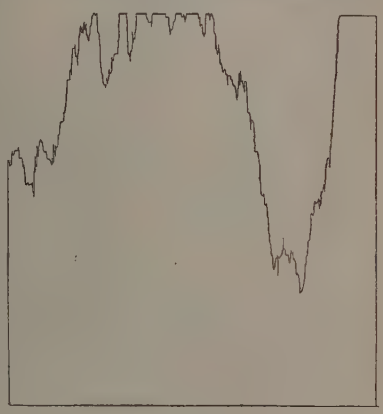


Abb. 6.

Si la courbe de dispersion du spectrographe a été tracée (une fois pour toutes, en prenant les spectres d'émission de sources connues; arc à vapeur de mercure, tube à hélium ou à hydrogène...), chaque enregistrement au microphotomètre peut aisément être étalonné en longueurs d'onde, ce qui permet de caractériser les bandes d'absorption qui apparaissent sur le diagramme d'enregistrement.

La présence de tout réactant dont le spectre d'absorption est connu pourra ainsi être mise en évidence, de même que l'instant de son apparition ou celui de sa disparition au cours de la réaction.

Nous n'ignorons pas que souvent, dans leurs tentatives d'expliquer le mécanisme d'une réaction, les physico-chimistes sont amenés à envisage des réactions intermédiaires où figureraient des «réactants» éphémères qui n'ont jamais pu être isolés en quantités suffisantes et dont, par suite, les spectres d'absorption ne sont pas connus.

Il nous semble que si des considérations chimiques conduisent à supposer l'intervention d'un même réactant dans différentes réactions et si, justement, l'étude ciné-spectrographique de ces différentes réactions fait apparaître un «même» spectre d'absorption, il y aura lieu d'attribuer ce spectre au réactant supposé dont il formera en quelque sorte une caractéristique analytique précieuse.

On peut dès lors penser qu'au fur et à mesure de l'application de la méthode ciné-spectrographique à des réactions de plus en plus nombreuses il deviendra possible de dresser un catalogue de plus en plus complet des spectres d'absorption des réactants éphémères.

Renseignements quantitatifs sur la cinétique d'une réaction chimique brève.

Nous nous proposons de montrer maintenant que la méthode ciné-spectrographique permet d'obtenir directement, le tracé de la courbe $C = f(t)$ qui représente les variations, en fonction du temps, de la concentration de l'un des partenaires d'une réaction chimique.

L'obtention d'un tel graphique est d'une simplicité remarquable lorsque l'absorption du réactant suit la loi de *Beer*, ce qui est le cas le plus fréquent, à condition que l'exposition du film spectral soit correcte, condition dont nous préciserons le sens, et dont nous verrons quelle est facile à réaliser expérimentalement.

Si l'absorption d'un des partenaires de la réaction suit la loi de *Beer* pour des radiations de longueur d'onde λ, on a, en effet, entre le flux Φ_λ qui entre par la fente du spectrographe et le flux correspondant $\Phi_{0\lambda}$ de même longueur d'onde incident sur la face d'entrée de la cuve à réaction la relation:

$$\Phi_\lambda = p \cdot \Phi_{0\lambda}\, e^{-\alpha_\lambda \cdot L \cdot C} \tag{1}$$

expression dans laquelle p représente un coefficient de perte par réflexion ou diffusion sur les faces d'entrée et de sortie de la cuve, L l'épaisseur de la cuve suivant la direction du faisceau et C la concentration du corps absorbant.

Lorsque $C = 0$, c'est-à-dire en l'absence de corps absorbant, le flux émergent prend une valeur $\Phi_{r\lambda}$ que nous appelerons «flux de référence» relatif aux radiations de longueur d'onde λ; la relation (1) sécrit:

dans ce cas: $$\Phi_{r\lambda} = p\,\Phi_{0\lambda}. \tag{1'}$$

On peut donc écrire:

$$\Phi_\lambda = \Phi_{r\lambda} \cdot e^{-\alpha_\lambda \cdot L \cdot C} \tag{2}$$

d'où

$$\log \frac{\Phi_{r\lambda}}{\Phi_\lambda} = \log e \cdot \alpha_\lambda \cdot L \cdot C = K_\lambda \cdot L \cdot C \tag{3}$$

si l'on pose: $K_\lambda = \alpha_\lambda \cdot \log e$ ou $K_\lambda = 0{,}434\ \alpha_\lambda$ constante parfois appelée: coefficient d'extinction moléculaire.

Examinons la seconde condition; par exposition «correcte» nous entendons une exposition correspondant à un éclairement E_λ du film et à un temps de pose τ tels que la densité photographique D_λ pour la longueur d'onde λ soit une fonction linéaire:

$$D_\lambda = \gamma_\lambda \log E_\lambda + \gamma_\lambda' \log \tau + \text{Constante}. \tag{4}$$

De tels domaines, plus ou moins étendus, existent pour chaque émulsion photographique.

Supposons que l'exposition est également correcte en l'absence de corps absorbant; soit $D_{r\lambda}$ la densité photographique locale du cliché

spectral, densité que nous appelerons «densité de référence pour la longueur d'onde λ», nous aurons aussi:

$$D_{r\lambda} = \gamma_\lambda \cdot \log E_{r\lambda} + \gamma_\lambda' \log \tau + \text{Constante.} \qquad (4')$$

Les durées de pose τ étant les mêmes, des relations (4) et (4') on tire:

$$D_{r\lambda} - D_\lambda = \gamma_\lambda \cdot \log \frac{E_{r\lambda}}{E_\lambda} \qquad (5)$$

les éclairements étant proportionnels aux flux, on a:

$$D_{r\lambda} - D_\lambda = \gamma_\lambda \cdot \log \frac{\Phi_{r\lambda}}{\Phi_\lambda} \qquad (6)$$

de cette relation et de la relation (3), on tire:

$$D_{r\lambda} - D_\lambda = \gamma_\lambda \cdot K_\lambda \cdot L \cdot C \qquad (7)$$

que nous mettrons sous la forme:

(8) en posant: $$A_\lambda = \frac{1}{\gamma_\lambda \cdot K_\lambda \cdot L} \qquad (9)$$

$$\boxed{C = A_\lambda (D_{r\lambda} - D_\lambda).} \qquad (8)$$

Cette relation nous montre que la concentration C, à l'instant t, est proportionnelle à la différence entre la densité photographique de référence, c'est-à-dire relative à la région λ du spectre obtenu en l'absence de corps absorbant et la densité photographique du cliché spectral pris à l'instant t et relative à la même longueur d'onde λ.

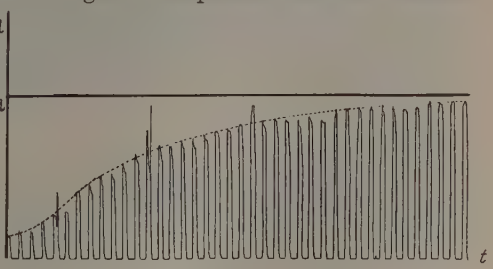


Fig. 7.

Il résulte de cette importante propriété que nous obtiendrons la courbe $C = f(t)$ si nous obtenons la courbe représentant en fonction du temps les variations de la différence: $(D_{r\lambda} - D_\lambda)$; or cette dernière courbe peut être tracée immédiatement si l'on dispose d'un microdensitomètre enregistreur, appareil qui, comme l'on sait, fournit un diagramme dont les ordonnées sont proportionnelles aux densités photographiques des points explorés sur un cliché.

Il suffira de procéder à l'enregistrement du film par exploration transversale, en prenant soin de traverser les spectres successifs suivant une même longueur d'onde; il ne sera pas nécessaire de réaliser cette condition avec une très grande rigueur si l'on choisit comme longueur d'onde d'exploration une longueur d'onde égale ou sensiblement égale à celle qui correspond au maximum d'une bande d'absorption.

La Fig. 7 reproduit un tel enregistrement exécuté pour l'étude de la réaction de décomposition d'une solution de permanganate de potassium par l'eau oxygénée; l'exploration transversale des spectres a été conduite pour la radiation $\lambda = 5267$ Å qui correspond au maximum de l'une des bandes d'absorption du permanganate.

La hauteur de chaque arceau correspond à la valeur de D_λ à l'instant correspondant au spectre traversé; comme il s'agit du négatif du film

Fig. 8. Vue d'ensemble du Ciné-Spectrographe.

On reconnaît à gauche la lampe à éclairs; elle est supportée par un chariot mobile sur un banc d'Optique et qui permet son réglage en hauteur et en direction. A l'extrémité droite du cliché, on voit la caméra à vitesse de déroulement réglable; le spectrographe, non visible sur le cliché, est situé derrière la caméra. On dispose d'une longueur d'environ 1,50 m pour interposer entre la lampe et la fente du spectrographe la cuve à réaction et éventuellement le four électrique. Les commandes de l'alimentation des éclairs se voient à gauche sur le panneau avant; le bouton central sert à la commande de l'alternostat; à droite se voient les manoeuvres du diviseur de fréquence. L'appareillage électrique, disposé à l'intérieur du coffre, est monté sur des tiroirs amovibles en vue des vérifications ou remplacement des différentes pièces. Pendant une prise de vue, la lampe est placée à l'intérieur d'un capot.

d'absorption, la densité photographique augmente au fur et à mesure que le permanganate disparaît, la densité de référence est reportée sur la ligne horizontale supérieure.

La courbe pointillée tracée en joignant les sommets des arceaux, rapportée à l'horizontale $D_{r\lambda}$ fournit directement la variation de la différence $D_{r\lambda} - D_\lambda$ et par suite celle de la concentration du permanganate.

On remarquera quelques sommets d'arceaux qui sont en dehors de la courbe tracée en pointillé; ils correspondent à des inégalités accidentelles des intensités des éclairs.

Pour cette réaction qui a duré sensiblement une seconde, on voit que la courbe $C = f(t)$ est définie par 50 points, c'est-à-dire avec une

grande précision; la méthode permet donc d'obtenir expérimentalement sans calculs une donnée quantitative fondamentale de la cinétique de la réaction.

Si l'on remarque que la vitesse de réaction rapportée à un constituant de concentration C à l'instant t est égale à $v = dC/dt$, on voit que l'on pourra déduire les vitesses en traçant les tangentes aux différents points de la courbe $C = f(t)$ et en déterminant graphiquement leurs coefficients angulaires.

Nous rappelerons seulement ici que la vérification expérimentale de la relation (8) a été faite sur des concentrations titrées d'iode lors d'une première application de la méthode à l'étude de la cinétique de la décomposition réciproque de l'acide oxalique par l'acide iodique. L'étude ciné-spectrographique de la cinétique de cette réaction en utilisant les bandes d'absorption de l'iode libéré a permis de retrouver et d'étendre les résultats obtenus par dosages volumétriques de l'anhydride carbonique dégagé.

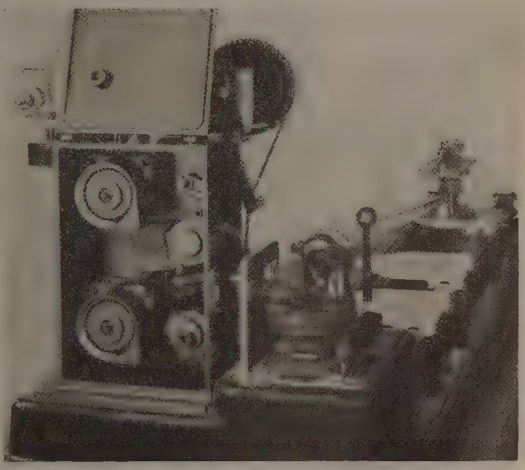


Fig. 9. Ciné-spectrographe, détail.

Ce cliché fait voir l'intérieur de la caméra et, à sa droite, le spectrographe, type Féry, à optique interchangeable: verre ou quartz. En arrière du spectrographe, on distingue la lentille de quartz qui concentre sur la fente la lumière qui a traversé la cuve à réaction, (absente sur le cliché), et, plus loin la lampe à éclairs.

La relation (8) a également été vérifiée pour des solutions titrées de permanganate de potassium.

En dehors de notre laboratoire, la méthode ciné-spectrographique a été utilisée avec succès par *Claude Fréjacques*[5]. Il a pu ainsi étendre jusqu'à 475° C l'étude de la cinétique de la décomposition thermique de l'acide nitrique, décomposition devenue trop rapide à partir de 380° pour pouvoir être suivie par dosages.

Pour toutes les expériences ci-dessus, il a été utilisé un premier modèle de Ciné-spectrographe entièrement construit dans notre laboratoire; le spectrographe (Fig. 8 et 9) était simplement constitué par un spectroscope à vision directe à optique de verre; les images spectrales étaient formées sur film commercial, 35 mm, c'est-à-dire que les spectres d'absorption

étaient étalés sur 22 mm seulement; enfin l'appareil ne comportait qu'une seule fréquence de prise de vue: 50 images/s. Ce premier modèle d'étude n'était donc utilisable que dans le cas de corps présentant au moins une bande d'absorption dans le visible ce qui limitait considérablement son domaine d'emploi; d'autre part la dispersion était insuffisante pour séparer des bandes d'absorption voisines; enfin il était incommode de ne pouvoir adapter la fréquence de la prise de vue à la durée de la réaction étudiée.

La construction d'un nouveau modèle ne présentant pas ces divers inconvénients vient d'être achevée aux laboratoires du Centre national

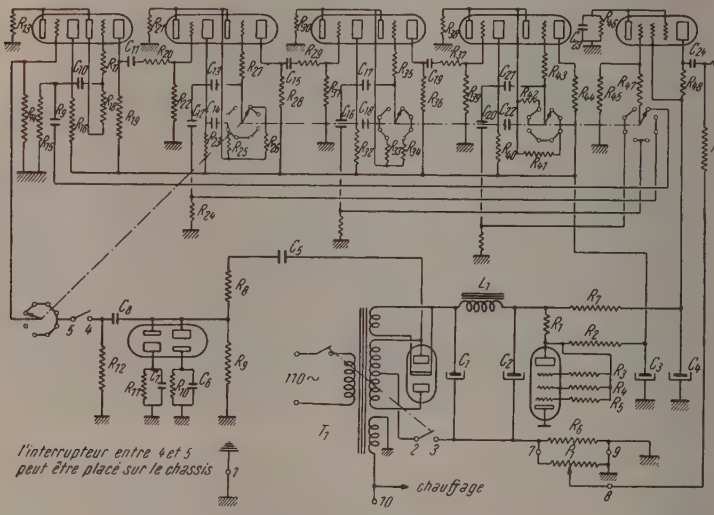


Fig. 10.

de la Recherche scientifique à Bellevue. Je suis heureux de remercier ici son Directeur, Mr. *Gondet*, pour la part qu'il a bien voulu prendre dans cette réalisation; je lui dois en particulier, outre les perfectionnements apportés à la caméra, la réalisation du Spectrographe, type Féry, comportant deux optiques, verre ou quartz, interchangeables sans règlage par une simple manoeuvre.

Les clichés spectraux, soit dans le visible, soit dans l'ultra-violet sont pris sur film de 60 millimètres; ils présentent un domaine commun permettant leur raccordement.

Un dispositif électronique, Fig. 10 (Diviseur de fréquence), réalisé dans notre laboratoire par Mr. *Jacques Déjean*, permet de faire varier la fréquence des éclairs; qui s'échelonne entre la fréquence du Réseau (50 p/s), et des sous-multiples: 25—10—5—2 et 1 par seconde; un

dispositif mécanique permet de réduire la vitesse de déroulement du film afin de l'adapter à la fréquence choisie pour les éclairs. Enfin, il est possible de commander des éclairs séparés par tout intervalle de temps choisi.

Un second perfectionnement apporté dans ce nouveau modèle consiste dans le remplacement du thyratron disposé en série avec la lampe par un ignitron, appareil beaucoup plus robuste; la commande des éclairs se fait par action sur l'igniter suivant un dispositif classique.

En raison du plus grand étalement des spectres, notamment dans l'ultra-violet, il s'est montré nécessaire de pouvoir augmenter l'énergie dépensée dans chaque éclair. On peut faire varier cette énergie: $W = {}^1/_2 \cdot C \cdot V^2$ en faisant varier soit la capacité (un commutateur permet d'utiliser 1—2—3 ou 4 microfarads), soit la tension en agissant sur le bouton de commande d'un alternostat qui règle la tension alternative appliquée au primaire du transformateur d'alimentation.

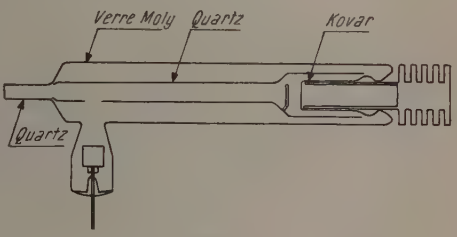


Fig. 11.

On rappelle enfin que la brillance du fond spectral continu étant proportionnelle à la largeur de la fente du spectrographe, le choix de cette largeur est un nouveau moyen de régler la densité photographique en chaque point d'un cliché spectral.

En variant donc, soit la largeur de la fente du spectrographe, soit l'énergie de chaque éclair, il sera possible de se placer pour chaque type d'émulsion photographique employée et pour chaque milieu réactif dans le domaine des densités photographiques où le facteur de contraste γ_λ est constant.

Ce domaine correspond sur un diagramme d'enregistrement au microdensitomètre à un intervalle défini des ordonnées du diagramme, il sera donc facile de vérifier, dans l'exploration longitudinale d'un film si l'on se trouve dans les conditions d'une exposition «correcte».

Pour réaliser l'extension de l'utilisation du Ciné-spectrographe au domaine ultra-violet, il s'est montré nécessaire d'utiliser une lampe à éclairs qui laisse passer ce rayonnement, c'est-à-dire présente une fenêtre de quartz. D'autre part, en raison de la plus grande dispersion du spectre dans ce domaine, il est nécessaire d'utiliser de grandes énergies par éclair ($W \geqslant 30$ Joules); pour une fréquence de prise de vue de 50/s, la lampe doit être une lampe de grande puissance, capable de dissiper au minimum 1500 watts.

Nous donnons ci-dessus le schéma Fig. 11 d'un modèle de lampe à éclairs qui remplit ces diverses conditions. Il sera recommandé de ne l'utiliser à pleine puissance, c'est-à-dire à fréquence maxima, que pour de courtes séquences (de l'ordre de quelques secondes), comme on est d'ailleurs conduit à le faire pour des réactions très brèves.

Nous espérons que ce nouveau modèle de Ciné-spectrographe pourra rendre des services aux physico-chimistes pour l'étude de la cinétique de réactions chimiques qui, en raison de leur brièveté, échappaient jusqu'ici à leurs investigations.

Résumé.

Exposé d'une méthode nouvelle permettant l'étude qualitative et quantitative de la cinétique de réactions chimiques, particulièrement dans le cas de réactions trop brèves pour qu'il soit possible d'utiliser les méthodes ordinaires d'analyse et de dosage.

La méthode consiste en une Cinématographie des spectres d'absorption successifs d'un milieu chimiquement réactif.

On montre que la prise d'un film de spectres d'absorption peut être réalisée en utilisant comme source de lumière les éclairs (flash), obtenus par décharges périodiques d'un condensateur à travers une lampe à xénon de construction appropriée à cet usage.

Il est montré comment on peut utiliser le film spectral pour obtenir soit des renseignements qualitatifs concernant la réaction, notamment pour mettre en évidence à chaque instant la présence de tel «réactant» (corps ou radical), intermédiaire, soit des renseignements quantitatifs, notamment la loi de variation en fonction du temps de la concentration de l'un des partenaires de la réaction.

Il est brièvement rappelé les expériences qui ont permis d'établir la validité de la méthode; on donne pour terminer les caractéristiques du modèle récent de Ciné-spectrographe.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode beschrieben, um besonders die Kinetik solcher Reaktionen qualitativ und quantitativ zu untersuchen, für die sich ihrer Kürze wegen die gewöhnlichen Methoden der analytischen Bestimmung nicht eignen. Die Methode besteht in der kinematographischen Aufnahme der aufeinanderfolgenden Absorptionsspektren eines chemischen Reaktionsgemisches. Die Aufnahme eines solchen Films der Absorptionsspektren läßt sich mit Hilfe einer Blitzlichtquelle bewerkstelligen, die man durch periodische Entladungen eines Kondensators in einer Xenonlampe geeigneter Art betätigt. Man kann aus diesem Spektralfilm qualitative Angaben über die Reaktion entnehmen, insbesondere über die in jedem Augenblick gegebene Anwesenheit von Zwischenprodukten (Molekülen oder Radikalen), aber auch quantitative Angaben, besonders über die gesetzmäßige Abhängigkeit der

Konzentration eines Reaktionspartners von der Reaktionszeit. Es wird kurz über die Versuche zur Prüfung dieser Methode berichtet und schließlich das neueste Modell des Kinospektrographen beschrieben.

Summary.

An account of a new method for the qualitative and quantitative study of the kinetics of chemical reactions, particularly in the case of reactions too short to be accessible to the ordinary procedures of analysis and determination. — The method consists of taking moving pictures of the absorption spectra produced succesively in a chemically active milieu. — It is shown that the taking of a film of the absorption spectra can be accomplished by using as source of light the flashes obtained by periodic discharges of a condenser across a xenon lamp constructed particularly for this purpose. — It is also shown how this spectral film may be used to obtain information either regarding the qualitative aspects of the reaction, notably to reveal at each instant the presence of any intermediate "reactant" (compound or radical), or to furnish quantitative data, in particular the law of the variation of the concentration of one of the partners of the reaction as a function of time. — The experiments which have been employed to establish the validity of the method are outlined briefly. The characteristics of the recent model of Cine-spectrograph conclude the presentation.

Bibliographie.

[1] *M. Laporte*, J. physique Radium **9**, 228 (1938).
[2] *M. Laporte*, C. r. acad. sci., Paris **226**, 1902 (1948).
[3] *M. Laporte*, Bull. soc. chim. France **17**, 178 (1950).
[4] *P. M. Murphy* et *H. E. Edgerton*, J. Appl. Physics **12**, 848 (1941).
[5] *C. Frejacques*, Thèse, Avril 1953.

Nachweis der Keimwirkung bei der katalytischen Goldreaktion.

Von

F. L. Hahn*.

(Eingelangt am 25. November 1954.)

Die von *Krumholz* und *Watzek* angegebene Goldreaktion[1], die Beschleunigung der Reduktion von Silberion zu Metall mit Hilfe von Eisen(II)salz ist bei der ungewöhnlich niedrigen Konzentration von etwa 10^{-11} Mol/Liter noch durchführbar, während ähnliche Reaktionen ihre Grenze bei etwa 10^{-8} Mol/Liter finden[2,3] (bei den angegebenen Konzentrationen verlaufen die Reaktionen stark und sicher; sie gelingen meist noch in zehnmal größerer Verdünnung). Der Unterschied von drei Zehnerpotenzen verschwindet, wenn man die bei der Goldprobe verwendeten Reagenzien, Silbernitrat- und Eisen(II)sulfatlösung, in der von mir bereits angegebenen Weise reinigt[4]; man setzt den Lösungen kleine Mengen der „Gegenlösung" zu, wodurch aus beiden Silber in grober, leicht filtrierbarer Form ausfällt, wodurch auch die geringsten etwa in den Reagenzien selbst vorhandenen Goldspuren entfernt werden müssen. Damals wurde die Vermutung ausgesprochen, daß dieses Reinigungsverfahren zugleich alle etwa in den Reagenslösungen vorhandenen suspendierten Teilchen entfernt und daß der wirksame Katalysator nicht das in der Lösung vorhandene, tatsächlich gelöste Gold ist, sondern fein verteiltes metallisches Gold, das sich auf der Oberfläche solcher Suspensoidteilchen niederschlägt, so daß die Goldkonzentration an den so gebildeten aktiven Stellen unendlich viel größer ist als bei homogener Verteilung in der Gesamtlösung.

Diese Versuchshypothese konnte geprüft und bestätigt werden. Setzt man nämlich der nach obigen Angaben gereinigten Probelösung soviel Bariumnitrat zu, daß bei Zugabe der sulfathaltigen Reagenzien eine kaum sichtbare Trübung entsteht, so wird die hohe Empfindlichkeit wiederhergestellt.

---

* Adresse: Durango 283, México 7, D. F. (México).

Zugleich aber wird durch diese Abänderung der Probe ein großer Fortschritt erreicht. In der ursprünglichen Form unterscheiden sich die Blindproben (die ja hier nicht frei von wirksamen Keimen sind) von den Proben mit Goldzusatz vor allem durch die *Form* der Silberabscheidung: in den Blindproben, die nur wenig Keime enthalten, bilden sich wenige, große, laminare Abscheidungen mit weiß-silbernem Glanz, während in den Proben mit großer Keimzahl das Silber rasch und feinpulverig, also grau bis schwarz ausfällt. Entfernt man dagegen durch die Vorreinigung etwaige „Zufallskeime" und erzeugt man dann durch die Bariumsulfatabscheidung in den zu vergleichenden Lösungen ungefähr gleiche Keimzahl von einer Aktivität, die entsprechend dem Goldgehalt wächst, so wird die abgeschiedene Silber*menge* von der Goldkonzentration abhängig; wenn man nun nach bestimmter Wartezeit filtriert und das noch gelöste Silber titriert *(Volhard)*, so findet man bei 10^{-11}-m Goldkonzentration einen außerordentlichen Unterschied gegen den Blindversuch und bei 10^{-12} Mol/Liter eine Differenz, die immer noch über jedem möglichen Analysenirrtum liegt.

Versuche.

Die Reagenzien, Silbernitrat (zirka 0,1-n) und Eisen(II)-sulfat (zirka 0,1-m in 0,1-n Schwefelsäure) wurden bereitet und gereinigt wie früher beschrieben[4]; außerdem wurde eine zirka 0,005-m Bariumnitratlösung hergestellt. Da von dieser jeweils 0,3 ml auf 21 ml Probelösung zugesetzt wurden, war diese vor Zusatz des Eisen(II)-sulfats $7 \cdot 10^{-5}$-m und nachher halb so konzentriert an Barium; durch Vorversuche war festgestellt, daß hierbei die günstigste Keimwirkung erreicht wird.

Um nun bei Blindversuch und Probe völlig gleiche Bedingungen zu haben, wurde wie folgt verfahren: Steigende Mengen Silber wurden nach Zusatz der angegebenen Menge Barium mit dest. Wasser auf 21 ml gebracht und nun je 10 ml in zwei gleiche Röhren abpipettiert; zu der einen Lösung kamen 0,5 ml einer $2 \cdot 10^{-10}$-m Goldlösung (Natriumgoldchlorid) und zur zweiten 0,5 ml dest. Wasser; die Probelösung war also nun 10^{-11}-m an Gold. Nun wurden zu beiden Lösungen je 10 ml Eisensalzlösung gegeben und sofort stark umgeschüttelt. Nach etwa 10 Minuten war der Mengenunterschied im gebildeten Niederschlag erkennbar; um quantitative Werte zu erhalten, blieben die Lösungen bis zum nächsten Tag ruhig stehen, wurden dann durch quantitative Filter gegossen und in 10 ml des Filtrates wurde das nicht reduzierte Silber nach *Volhard* mit 0,01-n Rhodanid titriert; durch Subtraktion der noch vorhandenen von der ursprünglichen Silbermenge wird die Menge des reduzierten Silbers gefunden, die nun in Prozenten der ursprünglich vorhandenen Menge ausgedrückt werden kann; der Quotient dieser Prozentzahlen von Probe und Blindversuch kennzeichnet die Sicherheit der Probe.

Unverändert waren also in diesen Versuchen die Konzentrationen in der Endlösung an Barium: $3 \cdot 10^{-5}$-m; Fe^{+2}: $5 \cdot 10^{-2}$-m; H^+: 0,5-n.

Variiert wurde die Silberkonzentration, weil es für diese offensichtlich ein Optimum geben muß. Denn der Unterschied zwischen Probe und Blindversuch, der ohne Silber nicht auftreten kann, muß anderseits auch bei sehr

hohen Silberkonzentrationen praktisch null werden, weil hier in beiden Lösungen sehr rasch viele Silberteilchen ausfallen, die in der „Probe" die Goldkeime einhüllen; von da an sind beide Lösungen identisch.

Die folgende Tabelle gibt unter „Anf." den ursprünglichen Silbergehalt in der fertigen Reagensmischung (vor Zusatz des Eisens war er doppelt so hoch), der aus den Ansatzbedingungen bekannt ist, und unter „Ende" den nach Ablauf der Reaktion noch vorhandenen Silbergehalt (durch die Titration bestimmt); unter „red." ist die bei der Reaktion reduzierte Silbermenge (Differenz der vorigen Werte) angeführt. die unter „%" nochmals als Anteil der ursprünglichen Menge erscheint. Schließlich steht unter Q das Verhältnis des in der goldhaltigen *Probe* reduzierten Silbers zu dem im Blindversuch, *Null*, reduzierten. Je größer Q, desto wirksamer war die Katalyse und desto sicherer ist das Versuchsergebnis.

Die Silbermengen sind in Mikroval/ml gegeben, so daß sie unmittelbar den Volumina (ml) 0,01-n Rhodanid entsprechen, die bei der Titration der abpipettierten 10 ml Lösung verbraucht wurden; man sieht auf diese Art sofort, daß die gemessenen Unterschiede weit größer sind als mögliche Titrationsfehler. Mit $2 \cdot 10^{-3}$ multipliziert geben die obersten Werte der Tabelle die Normalität an Silber in den geprüften Lösungen vor Zusatz des Eisens.

Tabelle 1. Reduzierte Silbermengen (in Mikroval/ml) in *Null*-versuchen und goldhaltigen *Proben* bei steigender Silberkonzentration. Goldkonzentration der Proben: 10^{-11}-m.

	Versuch 1		2		3		4	
	Null	Probe	Null	Probe	Null	Probe	Null	Probe
Anf.	1,87	1,87	2,49	2,49	3,48	3,48	4,23	4,23
Ende	1,67	1,34	2,11	1,22	2,12	1,44	2,16	1,44
red.	0,20	0,53	0,38	1,27	1,36	2,04	2,07	2,79
%	10,5	28,5	15,0	51,0	39,0	58,5	49,0	65,5
Q		2,7		3,4		1,5		1,4

Graphische Auftragung von Q gegen die Anfangskonzentration an Silber ergibt, daß der die Sicherheit der Probe kennzeichnende Quotient Q bei einer Silberkonzentration von 2,6 oder 2,7 Mikroval/ml vielleicht noch auf 3,5 oder 3,6 steigen kann, während in Versuch 2 der Quotient 3,36 beobachtet wurde; statt die Möglichkeit einer so unwesentlichen Verbesserung zu suchen, wurde unter der bisher günstigsten Bedingung eine Goldlösung 10^{-12}-m Konzentration gegen Wasser gemessen, wobei der Reduktionsquotient 1,4 gemessen wurde, also ein Wert, der immer noch weit außer jedem möglichen Analysenirrtum liegt.

Selbst wenn wir nun die völlig sichere Grenze der Reaktion noch fünfmal höher ansetzen, hätten wir von Molaritäten zu Gewichtsteilen übergehend: 1 *Mikrogramm je Kubikmeter Lösung*. Und diese Menge wird jetzt nicht mehr durch eine qualitative Beobachtung, sondern durch Messung erkannt, eine Messung, die in den hier beschriebenen Versuchen

am nächsten Tage, das heißt nach völligem Abklingen der Reaktion durchgeführt wurde. Es ist durchaus denkbar, daß zwischendurch das Verhältnis zwischen den in der Probe und im Nullversuch reduzierten Silbermengen noch günstiger ist, aber ich habe das nicht mehr prüfen lassen, weil eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit kaum wesentlich ist. Viel interessanter erscheint mir die Frage, wie man wohl diese außerordentliche Reaktion praktisch nutzbar machen könne, selbst unter Verzicht auf ein paar Zehnerpotenzen an Empfindlichkeit.

Nehmen wir an, daß ein Erz nur 1 mg/Tonne, also 1 μg/kg an Gold enthält und daß wir aus 10 g Erz das Gold mit 10 ml Lösung extrahieren können; dann wären wir immer noch drei volle Zehnerpotenzen über der sicheren Empfindlichkeit der Reaktion. Selbst wenn nur 10% des vorhandenen Goldes extrahiert werden und die Probe zehntausendmal weniger empfindlich ist, müßten immer noch 0,1 g Gold je Tonne Erz erkannt werden können, wenn nicht die Anwendung der Probe *in der jetzigen Form* auf rein wäßrige Goldlösungen beschränkt wäre; schon kleinste Halogenidmengen hindern die Probe in saurer Lösung, und wenn man das Gold auf nassem Wege aus dem Erz extrahieren will, so wird man dafür Brom- (oder Chlor-)Wasser verwenden oder aber Cyanid, das dann durch Bromwasser zerstört wird.

Man sollte also Reduktoren prüfen, die in ammoniakalischer Lösung arbeiten, wobei Fremdmetalle durch Tartrat, Citrat oder ähnliche Komplexbildner in Lösung gehalten und maskiert werden können, während Chlorsilber und, bei stärkerem Gehalt an Ammoniak, auch Bromsilber gelöst bleiben. Am besten geeignet scheint Hydrazin zu sein, das als Reagenslösung, in Form des Sulfats, unbegrenzt haltbar ist und als Reduktor nur Ammoniak bildet.

Die silberhaltige Probelösung hatte folgende Zusammensetzung:

Silber	$2 \cdot 10^{-4}$-m
Tartrat (Seignettesalz)	$8 \cdot 10^{-3}$-m
Ammoniak	$4 \cdot 10^{-2}$-m
Natronlauge	$2 \cdot 10^{-3}$-m

50 ml dieser Lösung wurden zu 2 ml $5 \cdot 10^{-2}$-m Hydrazinsulfatlösung gegossen, so daß die Mischlösung 10^{-3}-m oder $2 \cdot 10^{-3}$-n an Hydrazin wurde; das bedeutet zehnfachen Hydrazinüberschuß gegenüber dem vorhandenen Silber. Dabei wurden folgende Erscheinungen beobachtet: Die Lösung blieb etwa 2 Minuten klar und farblos, nahm dann plötzlich (binnen 1 bis 2 Sekunden) eine kräftige rotviolette Farbe an (Mischfarbe des hochdispersen roten und des etwas gröberen blauen Silbersols) und schlug weitere 10 bis 15 Sekunden später nach gelb, dann nach dunkelbraun um, wobei sie immer noch das typische, irisierende Aussehen

einer kolloidalen Lösung behielt; schließlich trat Abscheidung von äußerst feinpulvrigem, völlig schwarzem Silber ein. In goldhaltigen Lösungen werden die gleichen Stufen soviel rascher durchlaufen, daß der Unterschied bei 10^{-9}-m Goldlösungen noch sehr deutlich ist; bei etwa 10^{-8} (oder $2 \cdot 10^{-8}$) Mol/Liter ist die Veränderung so rasch, daß die rotviolette Zwischenfarbe in der Goldlösung kaum mehr wahrgenommen wird; hier hat man also das Auftreten der Gelbfärbung als Zeitmaß zu benutzen.

Die Versuche wurden zunächst mit ungereinigten Silberlösungen ausgeführt; Reinigung durch Hydrazinzusatz und Abfiltrieren des gefällten, kleinen Silberanteils sollte möglich sein, erfordert aber besondere Vorsicht, damit man grobes, gut filtrierbares Silber erhält. Ferner ist noch die vorteilhafteste Zusammensetzung der Silberlösung zu erproben (Natronlauge ist zur Erreichung nicht unmäßig langer Reaktionszeiten nötig und kleine Konzentrationsänderungen wirken bereits sehr stark) und das beste Konzentrationsverhältnis Silber : Hydrazin. Da viel kleinere als die bisher verwendeten Silbermengen zur starken Kolloidfärbung genügen, erscheint es wünschenswert, mit der Silbermenge weit hinunter und mit dem Hydrazin entsprechend hinaufzugehen; auf diese Weise würden kleinste Mengen freien Halogens überdeckt, die etwa von der Aufbereitung her in der Probelösung bleiben. Daß eine Goldcyanidlösung etwas höheren Gehaltes, mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt und dann kurz aufgekocht, die Reaktion katalysiert, steht bereits fest. Die genaue Durcharbeitung aber wird noch sehr viele Versuche und daher, für mich, lange Zeit erfordern; daher diese vorläufige Mitteilung.

Zusammenfassung.

Eisen(II)sulfat reduziert in saurer Lösung Silbernitrat zu metallischem Silber; diese Reaktion wird durch Goldspuren katalysiert. Bei Abwesenheit von Trägerkeimen liegt die molare Grenzkonzentration für Gold bei etwa 10^{-8}, bei Gegenwart von Keimen dagegen bei 10^{-11} bis 10^{-12}. Eine geregelte Keimzahl wird durch Zusatz kleinster Bariummengen erhalten, die eine an sich kaum wahrnehmbare Bariumsulfattrübung bilden. Zur praktischen Anwendung geeignet dürfte eine Abänderung der Reaktion sein, bei der als Reduktor Hydrazin in alkalischer, Tartrat und Ammoniak enthaltender Lösung benutzt wird.

Summary.

In acid solution, iron(II) sulfate reduces silver nitrate to metallic silver. This reaction is catalyzed by traces of gold. In the absence of carrier nuclei, the molar limiting concentration for gold is about 10^{-8}, but in the presence of nuclei this limit is 10^{-11} to 10^{-12}. A controlled number of nuclei is obtained by adding very small amounts of barium, which produce a barely

visible turbidity of barium sulfate. — For practical application, it may be possible to use a modified form of the reaction, in which the reductant is hydrazine acting in an alcaline solution containing tartrate and ammonia.

Résumé.

En solution acide le sulfate de fer (II) réduit le nitrate d'argent à l'état d'argent métallique; cette réaction est catalysée par des traces d'or. En l'absence des germes, la concentration limite pour l'or est environ 10^{-8}, mais en présence des germes cette limite est 10^{-11} à 10^{-12}. On peut obtenir un nombre connu de germes par addition d'une très petite quantité de baryum qui produira un trouble à peine visible dû au sulfate de baryum formé. En pratique on peut employer une forme de réaction différente, l'agent réducteur étant l'hydrazine agissant en milieu alcalin en présence de tartrate et d'ammoniaque.

Literatur.

[1] *P. Krumholz* und *H. Watzek*, Mikrochim. Acta **2**, 80 (1937).
[2] *F. L. Hahn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3070 (1922).
[3] *F. L. Hahn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 840 (1932).
[4] *F. L. Hahn*, Mikrochem. **38**, 136 (1951).

Aus dem Limnologischen Institut der Universität Uppsala, Schweden.

Eine Mikromethode zur Bestimmung von organisch gebundenem Kohlenstoff in Seewasser.

Von

Ingemar Forsblad.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. Dezember 1954.)

Als diese Arbeit begonnen wurde, gab es keine geeignete Methode, um die organische Substanz in natürlichem Wasser zu bestimmen. Die Methoden, deren man sich bisher bediente, sind unsicher oder langwierig. Die Hauptschwierigkeiten lagen darin, die organische Substanz zu konzentrieren und in einen Analysenapparat überzuführen, sowie die minimale Menge Kohlendioxyd zu bestimmen.

Inzwischen wurde kürzlich von *H. Kay*[1] eine Methode veröffentlicht, worin die ersterwähnten Schwierigkeiten dadurch eliminiert werden, daß man das Wasser direkt mit Silberdichromat-Schwefelsäure durch lange Zeit behandelt. Diese Methode hat den großen Vorteil, daß bei der Konzentrierung keine Fehler unterlaufen. Sie hat indessen gewisse Nachteile:

1. Die Genauigkeit beträgt nur 3 bis 6%, u. a. infolge von Kohlendioxyd-Absorption in der Kaliumjodidlösung[2], die *Kay* als Waschflüssigkeit verwendet.

2. Die Methode ist nicht geeignet, um gelöste und suspendierte Substanz zu trennen, teils wegen der geringen Genauigkeit[3], teils deshalb, weil die Probenmenge (5 bis 10 ml) kaum ausreicht, um statistisch einigermaßen zuverlässige Werte für die geformte organische Substanz ergeben zu können. Als Beispiel mag erwähnt werden, daß *Krogh* und *Lange*[4] bei ihrer Methode mindestens 2 l Probe benötigen, um ein repräsentatives Bild der Planktonverteilung zu bekommen.

3. Die Zeit für die Analyse ist ziemlich lang (zirka 3 Stunden).

4. Die Apparatur ist kompliziert.

Da es überdies recht großer Übung bedarf, um eine solche Ultramikroanalyse fehlerfrei auszuführen, kann folgende, einfachere Methode von Interesse sein. Sie stützt sich zum großen Teil auf von *E. Archer*[5] gemachte Erfahrungen; da aber so viele Details davon abweichen, wird sie ausführlich hier wiedergegeben.

Apparatur und Methode.

Eindunstung.

Die Konzentrierung der organischen Substanz geschieht durch kontinuierliche Eindunstung in einem speziell konstruierten Kolben

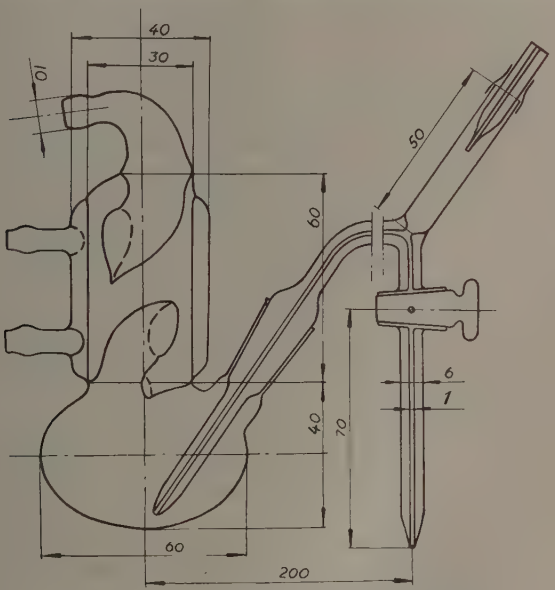


Abb. 1. Anordnung für kontinuierliche Eindunstung.

(Abb. 1). Die Eindunstung geht im Vakuum bei zirka 20 Torr vor sich; bei der niedrigen Temperatur (zirka 20° C) braucht kein Zerfall befürchtet zu werden.

Der Kolben soll, um so effektiv wie möglich zu sein, ein kleines Volumen, aber dennoch große Oberfläche zwischen Wärmemedium und Lösung besitzen, dazu weite Ableitungsröhren für den Dampf (zirka 2,5 ml/sec) und einen wirksamen Tropfenfänger. Es erwies sich als vorteilhaft, 2 bis 3 mm große Granaten als Siedesteine zu benutzen, sowie

ein Kapillarrohr einzubauen. Ein ruhiges Eindunsten wird durch die Gegenwart von etwas Phosphorsäure gewährleistet, die Kohlendioxyd und Salzsäure austreibt. Die Chloridionen müssen nämlich entfernt werden, um nicht später zu Chlor oxydiert zu werden, was den Indikator bleichen und die Titration unmöglich machen würde.

Die Phosphorsäure soll schließlich im Überschuß vorhanden sein, um ein p_H von 1 bis 2 zu gewährleisten; die erforderliche Menge richtet sich also nach dem Carbonat- und Chloridionengehalt des Wassers. In der Regel braucht man 1 ml konz. Phosphorsäure auf 200 ml Süßwasser. Diese Menge wurde bei den unten angeführten Analysen von Proben aus dem See Erken verwendet, der die Alkalinität 1,8 Millival/l (verbrauchte Menge Säure für die Neutralisation auf p_H 7) und 9 mg Cl^-/l hat. Bei anderen, hier nicht behandelten Analysen von Wasser eines meromiktischen Sees mit chloridhaltigem Wasser mit der Alkalinität 2,0 Millival/l und 600 mg Cl^-/l waren dagegen 6 ml Phosphorsäure für 200 ml Probe erforderlich*.

Verschiedene Mittel zur Verhinderung des Stoßkochens wurden geprüft. Die ruhigste Eindunstung erhält man, wenn man den Destillationskolben zu $^2/_3$ mit 2 bis 3 mm großen Glasperlen füllt. Indessen muß hierbei die Eindunstung sorgfältiger beobachtet werden und verläuft etwas langsamer als bei der Anwendung von Granaten.

Der Kühlmantel um den Tropfenfänger ist während der Eindunstung luftgefüllt und dient als wärmeisolierte Rücklauffläche für Spritzer.

Als Wärmemedium wird am besten ein Wasserbad verwendet. Um die großen Dampfmengen abzukühlen, bedarf es wirkungsvoller Kühlung. Dazu wurde ein Metallkühler mit einem Kühlrohr von 1 cm Durchmesser und 40 cm Länge (Kühlwasser 7° C) benutzt. Mit dieser Vorrichtung ist es möglich, 400 ml Wasser pro Stunde einzudunsten. Aber so große Probemengen sind selten notwendig; begnügt man sich mit einer Genauigkeit von 1%, so genügen zirka 200 ml.

Es wurden Versuche angestellt, um die Größe der eventuellen Fehlerquelle zu ermitteln, die durch den Verlust von organischer Substanz während der Destillation verursacht wird. Große Mengen Destillates wurden mit Petroläther extrahiert, jedoch konnte im Eindunstungsrückstand des Äthers keine organische Substanz nachgewiesen werden.

Oxydation.

Der Verdunstungsrückstand, der aus einer Mischung von organischer Substanz, Wasser und verschiedenen sauren Phosphaten und Sulfaten besteht, wird unmittelbar im gleichen Kolben mit der von *Archer*[5] vorgeschlagenen Mischung oxydiert. Dabei kann ohne Schwierigkeiten ein

* Wasseranalysen nach *L. Karlgren.*

Teil des Wassers im Verdunstungsrückstand zurückbleiben; mäßige Mengen Wasser beeinflussen das Resultat der Analyse nicht, sondern sind eher zur Reinhaltung der Kolbenwände von Nutzen.

Die Oxydation ist rasch beendet[8], doch setzt man die Erwärmung fort, bis die Wände des Tropfenfängers reingespült sind. Dieser muß selbstverständlich so konstruiert sein, daß das Kondensat wirklich in die Oxydationsmischung zurückfließt.

Etwaige Nachverbrennung hat sich nicht als notwendig erwiesen.

Titration.

Die von *Archer*[5] beschriebene Titrationsmethode hat sich als geeignet erwiesen. Durch Vortitration des Überschusses von Bariumhydroxyd weicht man Störungen aus, die durch Schwefeltrioxyd hervorgerufen werden können. Das Carbonat wird dann bis p_H 3,0 bis 4,6 abtitriert (gelbroter Umschlag mit Bromphenolblau). Da sich Bariumcarbonat relativ langsam löst, erfolgt der Umschlag allmählich und ist deshalb von der Titrationszeit abhängig. Bisweilen kann er unscharf sein, was auf die Gegenwart von Bariumsulfat zurückzuführen ist. Schwefeltrioxyd kann auch durch Einschaltung eines besonders kräftigen Rückflußkühlers zwischen Oxydations- und Absorptionskolben nicht zurückgehalten werden. Relative Titrierfehler wurden (für die unten angewendeten Konzentrationen) auf zirka 0,8% berechnet. Wünscht man den Titrierfehler zu verringern (bis zirka 0,2%), so kann folgende, allerdings zeitraubendere Methode[9] angewendet werden:

Der Hydroxylionenüberschuß wird bis auf Farblosigkeit für 3 Tropfen Thymolphthalein titriert. Danach werden zirka 2 ml 0,05-m Salzsäure mehr zugesetzt, als zum Umschlag für 5 Tropfen Bromkresolpurpur erforderlich sind. Die Austreibung von Kohlendioxyd wird durch halbstündiges Durchblasen von kohlendioxydfreier Luft beschleunigt. Sodann wird bis zum Umschlag von Bromkresolpurpur (p_H 6,5) mit 0,05-m Natronlauge rücktitriert. Weil man somit starke Säure mit starker Base titriert, erhält man einen scharfen Umschlag und kleinen Titrierfehler, aber auf Grund mehrerer Ablesungen einen erhöhten Ablesefehler.

Test.

Die Methode wurde mit Wasserlösungen von Glukose geprüft. Es wurden jeweils 20 ml eingedunstet, und die Analysenresultate wichen nicht mehr als 1% von der Berechnung ab:

mg C/20 ml laut Analyse: 2,053; 2,037; 2,030;
laut Berechnung: 2,051.

Lösungen anderer Substanzen wurden nicht analysiert, weil *Archer*[5] eine große Anzahl davon untersuchte und fast immer gute Resultate

erhielt. Im übrigen geht aus der Tabelle 1 hervor, wo Parallelversuche zusammengestellt sind, daß es möglich ist, die Werte innerhalb $\pm 1\%$ zu reproduzieren. Auch Analysen von Wasser aus einem extrem oligotrophen See (Torneträsk in Lappland) weisen verhältnismäßig gute Übereinstimmung auf, obwohl jedesmal nur 250 ml Probe analysiert wurden.

Tabelle 1. mg organisch gebundener Kohlenstoff/l Wasser in den Seen Erken und Torneträsk.

Datum 1954	Tiefe in m	mg C/l
	Erken	
13. V.	1	10,29
		10,29
20. V.	1	10,35
		10,27
7. VI.	20	8,83
		8,99
2. VII.	20	11,41
		11,50
8. VIII.	15	9,65
		9,72
28. IX.	1	9,98
		10,01
		9,93
	Torneträsk	
25. VIII.	0,1	2,04
		2,09

Bestimmung von gelöster organischer Substanz.

In vielen Fällen kann es von Interesse sein, den Anteil des Totalgehalts an organischem Kohlenstoff zu kennen, der in gelöster Form vorliegt (Teilchengröße $< 1\,\mu$). Um diesen zu bestimmen, haben *Birge* und *Juday*[6] zentrifugiert, *Krogh* und *Lange*[4] filtriert. Die erste Methode gibt jedoch keine scharf markierte Grenze zwischen den verschiedenen Fraktionen und die von *Krogh-Lange* dürfte ziemlich unsicher sein, da es schwer ist zu entscheiden, wieweit das Ergebnis von Filtrierpapierresten beeinflußt wird, wenn man den Filterrückstand isoliert.

Da Papier als Filter ausscheidet, wurde nun der Versuch gemacht, größere Wassermengen mit Druck durch ein Glasfilter zu filtrieren und dieses dann wie den Verdunstungsrückstand zu oxydieren. Das Filter verstopft sich indessen recht schnell und wird außerdem durch Ausfällung von Chrom(III)-salzen bei der Oxydation zerstört[7]. Deshalb wurde, anstatt die suspendierte Substanz direkt zu bestimmen, ihre Menge aus der Differenz zwischen den Mengen organischen Kohlenstoffs im filtrierten und im unfiltrierten Wasser errechnet. Der hierbei verwendete G5-Glasfiltertiegel hatte die Porengröße $1\,\mu$. Die Filterfläche soll so groß gewählt werden, daß die Filtriergeschwindigkeit nicht zusehends nachläßt. Die Porengröße wird sonst durch Verstopfung verändert und die erhaltenen Ergebnisse sind nicht vergleichbar.

Eine Filtration von 200 ml wird bei einer Filterfläche von 40 cm^2 und einer Druckdifferenz von 700 Torr in 10 bis 20 Minuten ausgeführt. Der Filtertiegel wird vor jeder Benutzung mit warmer Schwefelsäure unter Zusatz von wenig Kaliumnitrat gereinigt.

Reagenzien.

Oxydationsmischung: In einem geschliffenen 250-ml-Kolben werden in der angegebenen Reihenfolge gemischt: 1,5 g KJO_3, 15 g CrO_3, 30 g P_2O_5, 130 ml konz. H_2SO_4, 25 ml 90%ige H_3PO_4. Die Mischung wird unter Rühren 3 Minuten auf 160° C gehalten.

Bariumhydroxydlösung (0,025-m): 17 g $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ werden in 150 ml kochendheißem Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 2 l abgekochtem, lauwarmem und mit 10 ml n-Butanol versetztem Wasser in einen Erlenmeyerkolben übergeführt. Das Butanol senkt die Oberflächenspannung und verhindert, daß das Bariumcarbonat an der Wasseroberfläche hängen bleibt. Wenn das Wasser bei der Verdünnung lauwarm ist, wird dem Kohlendioxyd durch den Wasserdampf der Zutritt verwehrt. Der Kolben wird mit Kork und Natronkalkrohr verschlossen; überschüssiges Bariumcarbonat sedimentiert innerhalb einiger Stunden. Die klare Lösung wird dann in ein CO_2-freies Vorratsgefäß übergesaugt, das mit einer automatischen Bürette verbunden ist. Sowohl Bürette als auch Vorratsflasche müssen mit großen und wirksamen Absorptionsröhren mit Natronkalk versehen sein.

0,05-m HCl, 0,2%ige alkoholische Thymolphthaleinlösung und 0,1%ige alkoholische Bromphenolblaulösung werden auf gewöhnliche Weise hergestellt.

Ausführung der Analyse.

Eindunstung.

Die Apparatur wird nach Abb. 2 montiert. Einige Granaten (diese können mehrfach angewendet werden) werden in den Kolben gelegt. Der Schliff *G* wird mit Phosphorsäure geschmiert, und in *E* wird ein

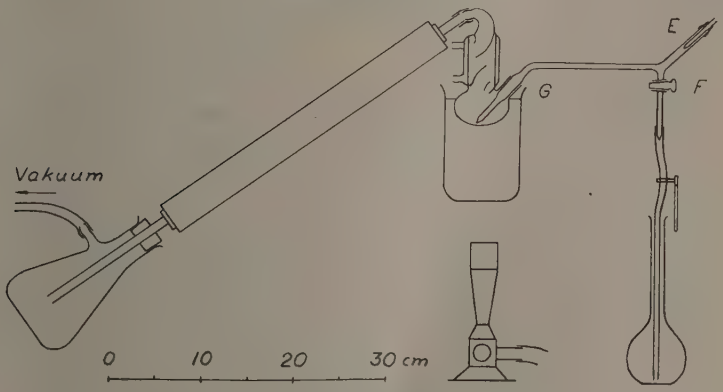


Abb. 2. Apparatur für kontinuierliche Eindunstung.

feines Kapillarrohr eingesetzt. Kühlwasser und Vakuum werden voll aufgedreht. 1,0 ml konz. Phosphorsäure wird durch *F* eingesaugt, worauf an *F* ein Gummischlauch angeschlossen wird, der auf den Boden eines Meßkolbens mit der Wasserprobe (in der Regel 200 ml) reicht. Der Hahn *F* wird geöffnet, wenn das Wasser im Wärmebad zirka 95° C erreicht hat.

Der Wasserzustrom wird mit einer feingewindigen Schraubklemme reguliert, die mit einer Einstellspake versehen ist. In dem Schlauch läuft ein dünner Metalldraht, der verhindert, daß jener vom atmosphärischen Druck zusammengepreßt wird. Der Druck soll auf 20 Torr gehalten werden können, wenn der Kühler hinreichend leistungsfähig ist.

Gegen Ende der Eindunstung wird der Meßkolben mit möglichst wenig dest. Wasser gespült (aqua dest. enthält oft zirka 1 mg organischen Kohlenstoff/l). Die Flamme unter dem Wasserbad wird abgestellt, so daß das Bad allmählich abkühlt, wenn das letzte Wasser verdunstet. Die Eindunstung dauert für 200 ml zirka 30 Minuten.

Oxydation.

Die Apparatur wird nach Abb. 3 montiert. Sie wird über ein Hahnsystem *HIJ* an eine 0,5-l-Saugflasche *K* angeschlossen. In *E* wird eine grobe Kapillare eingefügt, die mit einem Tropfenzähler *C*, einer Röhre *B* mit Glaswolle und einer 2-l-Absorptionsflasche *A* verbunden ist; letztere

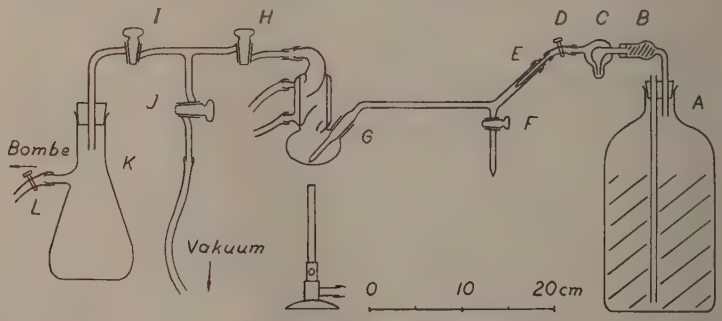


Abb. 3. Apparatur für Oxydation.

dient als Reserveraum für CO_2-freie Luft und ist nur zu $^2/_3$ mit Natronkalk gefüllt. Der Hahn *F* wird mit H_3PO_4 geschmiert und mit der Schraubklemme *D* wird das Absorptionsgefäß vorläufig geschlossen, die übrigen Teile der Apparatur evakuiert und auf Dichtheit kontrolliert. Die Apparatur wird durch Öffnen von *D* mit einem langsamen Strom CO_2-freier Luft wieder gefüllt. *I* wird geschlossen und die Saugflasche am besten für sich mit einem CO_2-freien Gas gefüllt, z. B. N_2 aus der Bombe.

(Bei Mangel an solchem kann CO_2-freie Luft von einer Aquarienpumpe mit angeschlossenem Natronkalkrohr Anwendung finden.) Wenn in der Saugflasche ein schwacher Überdruck erreicht ist, werden mit einer Bürette 20 ml 0,025-m $Ba(OH)_2$-Lösung zugeführt. Die ganze Zeit wird ein schwacher Gasstrom durch die Flasche geleitet. Diese wird nach Abb. 3 sogleich wieder angeschlossen, der Gasstrom mit der Schraubklemme *L* unterbrochen und die ganze Apparatur wieder evakuiert. Die Hähne *H* und *J* werden geschlossen und durch *F* 10,0 ml Oxydationsmischung eingesaugt. Der Kolben wird durch *D* langsam mit CO_2-freier Luft gefüllt und mit einem Bunsenbrenner erhitzt. Das Kühlwasser im Mantel des Tropfenfängers wird angeschlossen und der Hahn *H* so eingestellt, daß ein schwacher Luftstrom (ungefähr eine Blase/sec) den Apparat füllt.

Die Oxydationsmischung wird etwa 10 Minuten gekocht, im Anfang langsam, mit zunehmender Zerstörung der organischen Substanz nach und nach intensiver. Durch Regulierung des Kühlwassers im Rückflußkühler erzielt man eine wirksame Spülung. Bisweilen kann es vorkommen, daß das Wasser im Rückstand nicht ausreicht, um die Wände zu spülen. In solchen Fällen ist es zweckdienlich, das Kühlwasser gegen Schluß der Oxydation abzustellen, damit das erwärmte Kondensat leichter abläuft.

Übriggebliebene Vakuumreserven können verhältnismäßig rasch ausgefüllt werden, und das bei der Oxydation erhaltene Kohlendioxyd hat Gelegenheit, unter einer weiteren Viertelstunde bei gelegentlichem Umschütteln vollständig absorbiert zu werden.

Titration.

Der Hahn *I* wird geschlossen; gleichzeitig wird die Saugflasche, durch die man einen schwachen Gasstrom aus der Bombe strömen läßt, von der Apparatur abgenommen.

3 Tropfen Thymolphthalein werden zugesetzt, der Überschuß an Hydroxylionen mit 0,05-m HCl auf p_H 10 neutralisiert (Umschlag von blau nach farblos) und die Menge Carbonationen durch Titration auf p_H 3,5 mit 1 ml Bromphenolblau als Indikator bestimmt (Umschlag von blau nach gelbrot). Die Salzsäure wird vorteilhaft aus einer 10-ml-Bürette mit 0,1-ml-Teilung zugegeben. Die ganze Zeit schüttelt man, um das Carbonat an den Wänden aufzulösen, und wartet 5 Minuten, bevor die Titration schließlich ausgeführt wird.

Für jede neue Oxydationsmischung wird eine Blindprobe gemacht. Phosphorsäure enthält geringe Mengen organischer Substanz und Barytlösung Carbonat, die zusammen ungefähr 0,9 ml Salzsäure entsprechen.

$$\text{mg C/l} = (\text{ml HCl} - \text{Blindwert}) \frac{m_{HCl} \cdot 12 \cdot 1000}{2 \cdot \text{ml Probe}}$$

Anwendung der Methode.

Es wurden Wasserproben aus dem See Erken analysiert. Dieser ist ein mäßig eutropher See mit zirka 22 km² Oberfläche und der Maximaltiefe 20,5 m; er liegt zirka 50 km östlich Uppsala. Es wurden bei verschiedenen Gelegenheiten Proben aus verschiedenen Tiefen entnommen; die Resultate der Analysen sind in vier Diagrammen (Abb. 4 bis 7) und Tabelle 1 und 2 zusammengestellt. Die Anzahl der Analysen ist bisher zu gering, um auf irgendeine bestimmte Verteilung organischer Substanz zu deuten. Vertikale und zeitliche Schwankungen waren während der Untersuchungsperiode relativ gering.

Tabelle 2. mg organisch gebundener Kohlenstoff/l Wasser aus dem See Erken. Die Unsicherheitsgrenze ist für totale und gelöste Menge ± 0,1 mg und für suspendierte ± 0,2 mg.

Substanz	Tiefe in m	9. Juli	30. Juli	8. August	2. Sept.
Total	1	11,3	12,6	10,9	9,9
	5	11,2	11,1	10,4	
	10	11,7	11,0	10,2	10,0
	15	11,3	10,3	9,7	
	20	12,2	10,6	10,5	15,5
Gelöst (Partikelgröße < 1 μ)	1		10,2	9,7	9,4
	5		9,9	9,2	
	10	9,1*	9,7	8,7	9,4
	15		9,6	9,1	
	20		10,2	10,5	10,4
Suspendiert (Partikelgröße > 1 μ)	1		2,4	1,2	0,5
	5		1,2	1,2	
	10	2,6*	1,3	1,5	0,6
	15		0,7	0,5	
	20		0,4	0,0	5,1
% Suspendiert	1		19	11	5
	5		11	12	
	10	22*	12	15	6
	15		7	5	
	20		4	0	33

* Nicht sicher vergleichbare Werte, da das Wasser durch ein dickes Glasfilter mit Porengröße < 1 μ filtriert wurde.

Der Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff variiert in verschiedenen Tiefen zwischen 9,7 und 11,1 mg C/l. Eine Ausnahme fand sich am 30. Juli, wo eine kräftige Wasserblüte von *Gloeothrichia echinulata* eine Steigerung des Kohlenstoffgehaltes auf 12,6 mg C/l 1-m-Probe verursachte, eine andere am 2. September, wo die 20-m-Probe 15,5 mg C/l ergab, weil das Sediment am Platz der Probenahme zuvor aufgewirbelt

worden war. In beiden Fällen war es Substanz mit Partikelgröße $> 1\,\mu$, die für die Zunahme verantwortlich war.

Was die suspendierte organische Substanz betrifft, so geht aus der Tabelle und den Diagrammen hervor, daß diese (von den erwähnten Ausnahmen abgesehen) zwischen 0 und 15% der Gesamtmenge schwankt und im großen und ganzen von der Oberfläche gegen den Boden zu abnimmt.

Auch zeitlich gesehen variierte der Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff in der Größenordnung 1 mg C/l. Er stieg in der Zeit Mai bis Juni und sank entsprechend zwischen Juli und September.

Die Arbeit wurde am Limnologischen Institut in Uppsala ausgeführt. Der Verfasser bittet, dessen Präfekten, Laborator Dr. *Wilhelm Rodhe* für Initiative, wertvollen Rat und Finanzierung der Arbeit, sowie Ing. *Kerstin Claeson*, von der die Methode erprobt und einige Verbesserungen vorgeschlagen wurden, danken zu dürfen.

Zusammenfassung.

Die organische Substanz in natürlichen Wässern wird durch kontinuierliches Einengen im Vakuum in einem Spezialkolben bei Anwesenheit von wenig Phosphorsäure konzentriert. Das Konzentrat wird sodann im selben Kolben mit einer flüssigen Oxidationsmischung

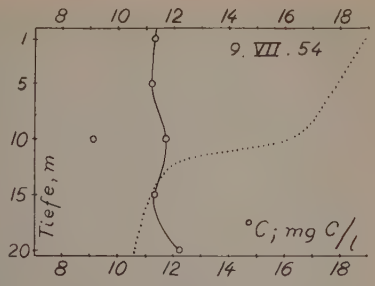


Abb. 4.

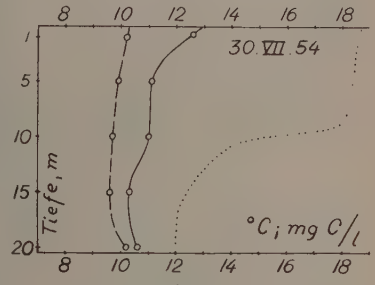


Abb. 5.

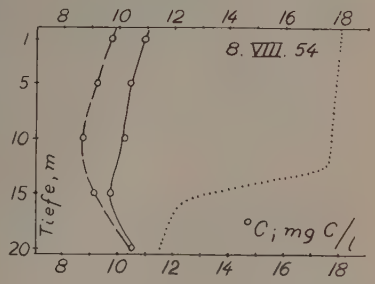


Abb. 6.

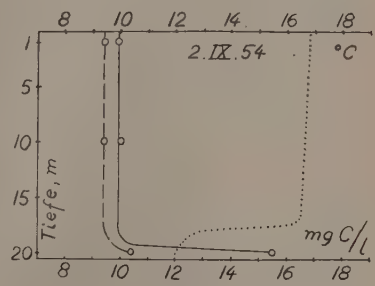


Abb. 7.

Abb. 4 bis 7. Bestimmungen von organisch gebundenem Kohlenstoff im See Erken.
—— total; – – – gelöst; ····· Temperatur.

verascht, das Kohlendioxyd im Vakuum von einer Barytlösung absorbiert und die Carbonatmenge zwischen p_H 10 und 4 titriert. Die Apparatur ist einfach und die Methode arbeitet mit einer Genauigkeit von 1% für eine Probenmenge mit 2 mg organischem Kohlenstoff. Die Ausführung einer Analyse nimmt $1^1/_4$ Stunden in Anspruch.

Die Verteilung von gelöster und suspendierter Substanz in einem See wurde vorläufig untersucht.

Summary.

The organic material in natural waters was concentrated by continuous evaporation in vacuo in a special flask and in the presence of phosphoric acid. The concentrate was then ashed in the same flask by means of a liquid oxydizing mixture and the carbon dioxide absorbed in vacuo in a solution of barium hydroxide. The resulting carbonate was titrated between p_H 10 and 4. The apparatus is simple, the method yields an accuracy of 1% with samples containing 2 mg organic matter. The analysis requires 75 minutes. — The distribution of dissolved and suspended substance in lake water was tentatively determined.

Résumé.

Les matières organiques des eaux naturelles sont concentrées par évaporation continue sous vide, dans un récipient spécial, en présence d'acide phosphorique. Le produit de la concentration est alors minéralisé dans le récipient même à l'aide d'un mélange liquide oxydant et le gaz carbonique absorbé sous vide dans une solution de baryte. Le carbonate formé est titré entre p_H 10 et 4. L'appareil est simple, la méthode conduit à une précision de 1% avec des échantillons contenant 2 mg de matière organique. L'analyse demande 75 minutes. On a déterminé la distribution de substances dissoutes ou en suspension dans les eaux d'un lac.

Literatur.

[1] *H. Kay*, Kieler Meeresforschung **10**, 26 (1954).
[2] *R. S. Young, D. A. Benfield* und *K. G. Strachan*, Analyst **78**, 320 (1953).
[3] *H. Kay*, Kieler Meeresforschung **10**, 202 (1954).
[4] *A. Krogh* und *E. Lange*, Intern. Revue d. ges. Hydrobiologie **26**, 25 (1931—1932).
[5] *E. Archer*, Analyst **79**, 30 (1954).
[6] *E. A. Birge* und *C. Juday*, Ecological Monographs **4**, 440 (1934).
[7] *E. P. Laug*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **6**, 111 (1934).
[8] *D. D. van Slyke* und *J. Folch*, J. Biol. Chem. **136**, 509 (1940).
[9] *H. Wattenberg* und *H. Witting*, Kieler Meeresforschung **3**, 258 (1939).

Aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, und dem Institut für Mikrochemie und Geochemie der Technischen Hochschule, Graz.

Über die Verwendung von substituierten Dithiocarbamaten in der Mikroanalyse. III.

Von

H. Malissa und **E. Schöffmann***.

Mit 6 Abbildungen.

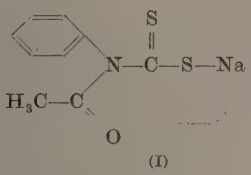
(Eingelangt am 3. Januar 1955.)

In Fortsetzung zweier Arbeiten, die bereits auf die analytische Bedeutung substituierter Dithiocarbamate hinwiesen, wurden nun mit vier weiteren sekundären Aminen nach den Reaktionsgleichungen (1) bzw. (2) die entsprechenden Dithiocarbamate hergestellt.

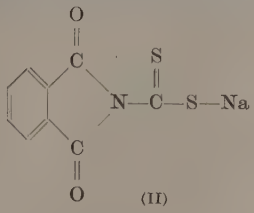
$$R_2 = NH + CS_2 + NaOH \rightarrow R_2 = NCSSNa + H_2O, \quad (1)$$

$$R_2 = NH + CS_2 + NH_4OH \rightarrow R_2 = NCSSNH_4 + H_2O. \quad (2)$$

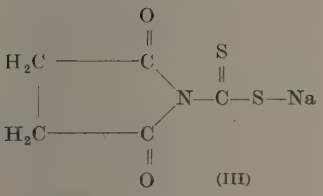
Als sekundäre Amine wurden Acetanilid, Phthalimid, Succinimid und Pyrrolidin herangezogen und die Reaktionsprodukte (I), (II), (III) und (IV) erhalten.



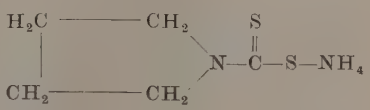
(I)



(II)



(III)



(IV)

* Derzeitige Anschrift: Niederrheinische Hütte A. G. Duisburg, Deutschland.

Darstellung des Natriumsalzes des Acetaniliddithiocarbamates (I).

Man läßt 0,1 Mol Schwefelkohlenstoff und 0,1 Mol Natronlauge auf 0,1 Mol Acetanilid, gelöst in 100 ml Alkohol, bei halbstündiger Erwärmung auf dem Wasserbad einwirken. Dann wird bei vermindertem Druck der Alkohol abdestilliert und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Ausbeute: 37% der Theorie.

Darstellung des Natriumsalzes des Phthalimiddithiocarbamates (II).

Einwirkung von 0,1 Mol Schwefelkohlenstoff und 0,1 Mol Natronlauge auf 0,1 Mol Phthalimid in 100 ml Alkohol gelöst. Man kocht unter Rückflußkühlung am Wasserbad, bis sich nach dem Erkalten kein überschüssiges Phthalimid abscheidet, was nach zirka 5 bis 6 Stunden der Fall ist. Der Alkohol wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus n-Propylalkohol umkristallisiert. Ausbeute: 60% der Theorie. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 193° C.

Darstellung des Natriumsalzes des Succinimiddithiocarbamates (III).

Einwirkung von 0,1 Mol Schwefelkohlenstoff und 0,1 Mol Natronlauge auf 0,1 Mol Succinimid in 50 ml Alkohol gelöst. Man erwärmt einige Minuten unter Rückflußkühlung am Wasserbad, entfernt den Alkohol unter vermindertem Druck und kristallisiert den Rückstand aus n-Propylalkohol um. Ausbeute: 45% der Theorie. Schmelzpunkt der Verbindung: 92 bis 93° C.

Darstellung des Ammoniumpyrrolidindithiocarbamates (IV).*

45 ml Pyrrolidin, reinst, werden in 100 ml Äthylalkohol gelöst und in einen 300-ml-Erlenmeyerkolben eingetragen. Der Kolben wird mit einem Rückflußkühler versehen und mit Eis gekühlt. Nach zirka 30 Minuten füllt man in drei Portionen insgesamt 30 ml Schwefelkohlenstoff durch den Kühler unter Umschwenken hinzu und hierauf, ebenfalls durch den Kühler, 75 ml 8-n Ammoniak. Bereits beim Eintragen des Schwefelkohlenstoffs erfolgt eine starke Erwärmung, die durch Eiskühlung vermindert werden soll. Nach dem vollständigen Abkühlen scheidet sich die Verbindung in weißen Kristallen ab. Man saugt ab und wäscht auf der Nutsche mit reinem Äthylalkohol aus. Ausbeute: 45 g, etwa 50% der Theorie. Das so gewonnene Reaktionsprodukt zeigt nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthylalkohol einen Schmelzpunkt von 128 bis 130° C/740 mm Druck.

Tabelle 1. Bruttoformel des Ammoniumpyrrolidindithiocarbamates $C_5H_{12}N_2S_2$.

Element	% berechnet	% gefunden
C	36,55	36,69
H	7,38	7,42
N	39,02	39,29
S	17,05	16,95
Summe ...	100,00	100,35

Die Mikroelementaranalyse ergab das in Tabelle 1 ersichtliche Ergebnis**.

* Verschiedene Dithiocarbamate können in entsprechender Reinheit von der Fa. Heyl u. Co., Hildesheim, Orleansstraße 75, Deutschland, bezogen werden.

** Wir danken Herrn Dr. *Kretz* von der Universität Graz für die Durchführung der Mikroanalysen.

Diese Verbindungen kristallisieren durchweg gut, wie z. B. Abb. 1* für das Phthalimiddithiocarbamat und Abb. 2 für das Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat zeigen, das schöne, bis zu 2 cm lange Nadeln bildet. Hinsichtlich der Feststellung des Reaktionsumfanges und der Empfindlichkeiten gilt hier das in der 1. Mitteilung[1] Gesagte.

Bereits *K. Gleu* und *G. Schwab*[3] haben auf die Brauchbarkeit von Natriumpyrrolidindithiocarbamat als analytisches Reagens hingewiesen. Es ist die einzige Verbindung aus der Reihe der Dithiocarbamate, mit der Chrom(III) bei Einhaltung bestimmter Konzentrationen (2 bis 3 mg Chrom(III) in 10 ml Lösung $p_H \approx 5$) quantitativ gefällt werden kann. Ebenso gelingt die Abscheidung des Mangans besser als mit den übrigen

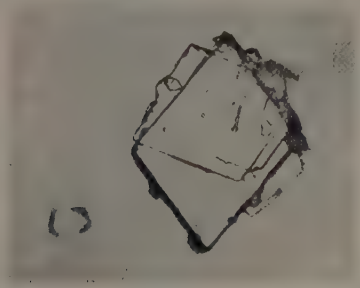


Abb. 1. 500 : 1.

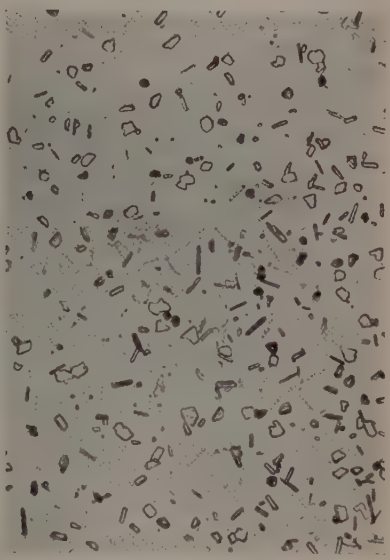


Abb. 2. 500 : 1.

bisher bekannten Reagenzien dieser Reihe. Nachdem jedoch alle Fällungen, bei denen Chrom, Vanadin und Mangan quantitativ mit abgeschieden werden sollen, nur bei p_H-Werten unter 6 durchgeführt werden können, bedarf es bei Verwendung dieses Natriumcarbamates einer großen Menge Puffersubstanz, um den p_H-Wert konstant zu halten. Durch die starke Dissoziation dieses Natriumsalzes einer schwachen organischen Säure, wird der p_H-Wert sehr stark in das alkalische Milieu verschoben. Durch den erforderlichen hohen Pufferzusatz einerseits sowie durch die mit dem Reagens eingebrachten Natrium-Ionen anderseits erhält man im Filtrat nach diesen Fällungen eine sehr hohe Salzkonzentration, die sich auf eine nachfolgende Extraktion der Ionen mit organischen Reagenzien

* Für die Anfertigung der Mikrophotographien danken wir Frl. Dr. *H. Rohde* vom M. P. I. für Eisenforschung.

und organischen Lösungsmitteln infolge ungünstiger Beeinflussung des Verteilungskoeffizienten auswirken kann. Ferner erhält man bei Einengen und Mineralisieren des Filtrates große Mengen an Natriumsalzen, wodurch eine Volumenverringerung unmöglich wird, da diese bald auskristallisieren. Durch Überführung des Pyrrolidindithiocarbamates in das Ammoniumsalz konnten diese Mängel weitestgehend behoben werden. Durch die geringfügige Dissoziation des Ammoniumsalzes wird die Wasserstoffionenkonzentration nur wenig verändert und kann schon mit kleinen Mengen Puffersubstanz konstant gehalten werden. Das überschüssige Reagens im Filtrat kann mit Perchlorsäure und Salpetersäure vollständig mineralisiert werden, wodurch sich die Möglichkeit ergibt, geringste Volumina für weitere mikroanalytische Operationen zu erzielen. Das Reagens wurde bereits mit gutem Erfolg in der Spurenanalyse verwendet und zufolge seiner größeren Empfindlichkeit und Beständigkeit bei niedrigen p_H-Werten dem Natriumdiäthyldithiocarbamat vorgezogen[4–6]. Außerdem besteht die Möglichkeit, die Filtrate nach solchen Fällungen zur flammenphotometrischen Bestimmung der Alkalien heranzuziehen, da die Einschleppung störender Ionen vermieden wird.

Im folgenden werden die Untersuchungsergebnisse in der Reihenfolge des periodischen Systems zusammengefaßt.

1a-Gruppe: Alkalimetalle zeigen mit Carbamaten keine sichtbare Reaktion.

2a-Gruppe: Erdalkalimetalle zeigen keine sichtbare Reaktion; Radium stand nicht zur Verfügung.

3a-Gruppe: Aluminium, Scandium, Yttrium, Lanthan und Cer zeigen keine sichtbare Reaktion. Die übrigen seltenen Erden konnten nicht untersucht werden, da sie nicht zur Verfügung standen.

4a-Gruppe: Titan, Zirkon und Thorium zeigen keine sichtbare Reaktion; Hafnium stand nicht zur Verfügung.

5a-Gruppe: Vanadium reagiert mit (II) bei p_H 2 bis 3 sowohl in der vierwertigen als auch in der fünfwertigen Stufe unter Bildung eines gelben Niederschlages. Die Verbindungen (I) und (III) geben keine sichtbare Reaktion. Tantal reagiert mit keinem der neuen Carbamate. Mit (IV) reagieren sowohl Vanadium als auch Niob.

6a-Gruppe: Im Gegensatz zu den früher untersuchten Carbamaten zeigten die Verbindungen (I), (II) und (III) weder mit Chrom noch mit Wolfram oder Uran eine Reaktion; Molybdän hingegen reagiert gut unter Bildung von violetten Verbindungen. (IV) reagiert besonders gut mit Chrom, Molybdän und als neu hinzutretende Elemente geben Wolfram (weiße) und Uran (orange) Fällungen.

7a-Gruppe: Rhenium und Technetium standen nicht zur Verfügung. Mangan-(II)salze reagieren bis p_H 9 mit (II), (III) und (IV) unter Bildung

weißer Niederschläge, die sich unter Autoxydation bräunlich-violett verfärben, wobei die entsprechenden Mangancarbamate entstehen. Diese Carbamate sind in der Hitze verhältnismäßig gut löslich, so daß solche Fällungen in der Kälte wesentlich besser verlaufen. Es sei hervorgehoben, daß (I) mit Mangan keine sichtbare Reaktion gibt.

8a-Gruppe, Eisenmetalle: Eisen-II-salze bilden mit (I), (II) und (IV) gelbbraune bzw. braungrüne bzw. schwarze Fällungen, (III) hingegen gibt keine sichtbare Reaktion. An der Luft gehen alle diese Verbindungen bald in die entsprechenden Eisen-III-carbamate über.

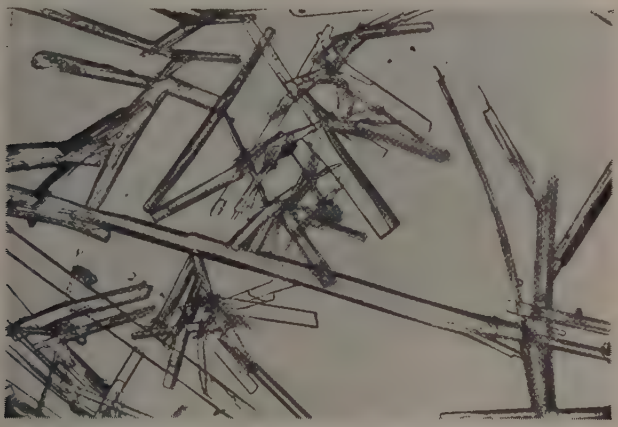


Abb. 3. Eisen-III-Phthalimiddithiocarbamat, 500 : 1.

Eisen-III-salze reagieren mit allen Carbamaten, und zwar mit (I) in den p_H-Bereichen 0 bis 2 und 8 bis 14 unter Bildung eines braunschwarzen, mit (II) bei p_H zirka 4 unter Bildung eines ebenfalls braunschwarzen und mit (III) bei p_H zirka 4 unter Bildung eines braunen Niederschlages. (IV) ergibt eine schwarze Fällung bei p_H 2 bis 14.

Abb. 3 zeigt das Eisen-III-Phthalimiddithiocarbamat, das in langen, eckigen, gelbgefärbten Nadeln kristallisiert, während Abb. 4 die charakteristischen dunkelbraunen, hexagonalen Eisen-III-Pyrrolidindithiocarbamatkristalle zeigt.

Kobaltsalze fallen mit sämtlichen Carbamaten im p_H-Bereich von 2 bis 14 unter Bildung von grünen bis dunkelgrünen Niederschlägen aus. Abb. 5 zeigt das ebenfalls in hexagonalen, grünlichen Pyramiden kristallisierte Pyrrolidinsalz.

Nickelsalze bilden im p_H-Bereich von 2 bis 8 mit (I), (II) und (III) intensiv orangerote, mit (IV) gelbgrüne Niederschläge; alle Fällungen dieser Gruppe verlaufen quantitativ.

Platinmetalle: Palladium reagiert mit (I) unter Bildung eines gelblichweißen, mit (II) und (IV) eines gelben und mit (III) eines gelbbraunen

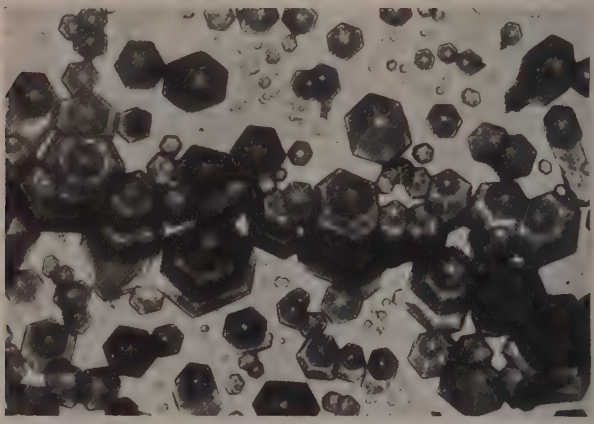


Abb. 4. Eisen-III-Pyrrolidindithiocarbamat, 500 : 1.

Niederschlages. Platin fällt mit allen vier Carbamaten unter Bildung gelber Niederschläge aus. Rhodium reagiert nur mit (I), (II) und (IV)

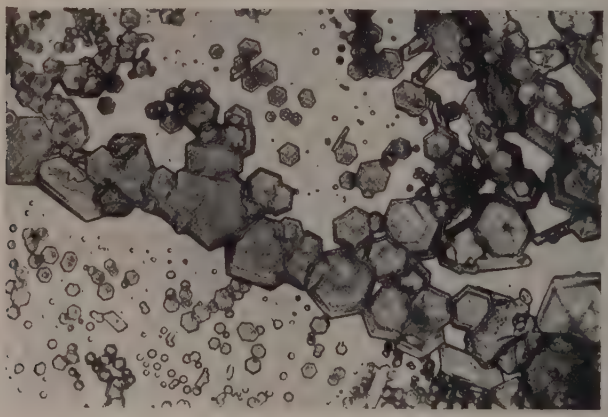


Abb. 5. Co-III-Pyrrolidindithiocarbamat, 500 : 1.

unter Bildung gelbbrauner bis brauner Niederschläge, Rhutenium und Iridium reagieren mit (II) und (IV) unter Bildung weißer bzw. brauner Niederschläge. Osmium bildet mit (II) und (IV) anfänglich einen bräun-

lichen Niederschlag, der sich aber bald unter Abscheidung von metallischem Osmium zersetzt. Diese Fällungen entstehen ziemlich langsam und sind außerdem nicht quantitativ.

1b-Gruppe: Kupfersalze bilden mit (I), (II) im p_H-Bereich von 2 bis 14 und (III) im p_H-Bereich von 2 bis 10 gelbgefärbte, mit (IV) im p_H-Bereich 2 bis 14 braune Fällungen. Die mit (IV) erhaltenen Kristalle zeigt Abb. 6. Silber gibt mit (I) einen gelblich-weißen, mit (II) einen gelbbraunen, mit (III) und (IV) einen gelbgrünen bzw. gelblich-weißen Niederschlag

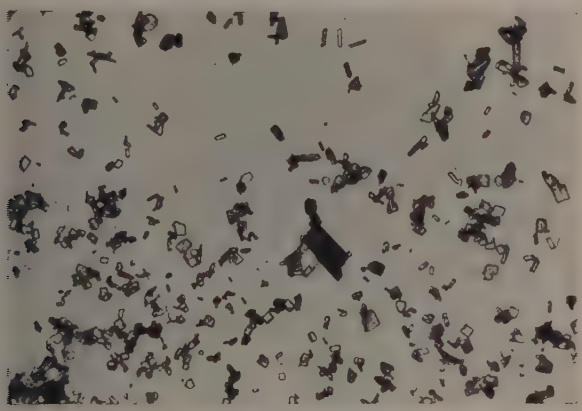


Abb. 6. Cu-II-Pyrrolidindithiocarbamat, 500 : 1.

im p_H-Bereich von 2 bis 14. Gold reagiert mit allen vier Carbamaten im p_H-Bereich von 2 bis 8 unter Bildung von gelbbraunen bis gelben Niederschlägen.

2b-Gruppe: Zink bildet mit allen vier Carbamaten bis p_H 9 weiße Fällungen, ebenso Quecksilber und Cadmium. In der Wärme verlaufen die Reaktionen rasch und quantitativ.

3b-Gruppe: Da Gallium und Indium nicht zur Verfügung standen, konnte nur Thallium untersucht werden. Es reagiert mit allen vier Reagenzien unter Bildung weißer bis gelblicher Fällungen, die bei sämtlichen p_H-Werten quantitativ verlaufen.

4b-Gruppe: Blei bildet mit allen vier Verbindungen reinweiße Niederschläge, mit (I) im p_H-Bereich 2 bis 14, mit (II) und (III) im p_H-Bereich 2 bis 8 und mit (IV) im p_H-Bereich von 2 bis 14. Zinn bildet mit (III) weiße, mit (I), (II) und (IV) gelbliche Fällungen im p_H-Bereich 2 bis 14 bzw. 2 bis 8. Germanium gibt keine Fällung.

5b-Gruppe: Arsen(IV) und Antimon(V) zeigten keinerlei sichtbare Reaktionen, wohl aber reagieren die entsprechenden dreiwertigen Salze

Tabelle 2 a.

1 a	2 a	3 a								4 a	5 a	6 a	7 a	8 a			1 b	2 b	3 b	4 b	5 b	6 b	7 b	8 b
																							H	
																							D	
																							T	
																							O_3	
H																							OH	He
Li	Be	B																	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al																		Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc								Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga?	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y								Zr	Nb	Mo	Tc?	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In?	Sn	Sb	Te	J	Xe
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd															
		Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Cp		Hf	Ta	W	Re?	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra								Ac	Th	Pa	U	Pu	Am	Cm	Bk	Cf							
NH_4																								
NH_2OH																								
N_2H_4																								

Acetaniliddithiocarbamat — Succinimiddithiocarbamat — ? nicht untersucht

Tabelle 2 b.

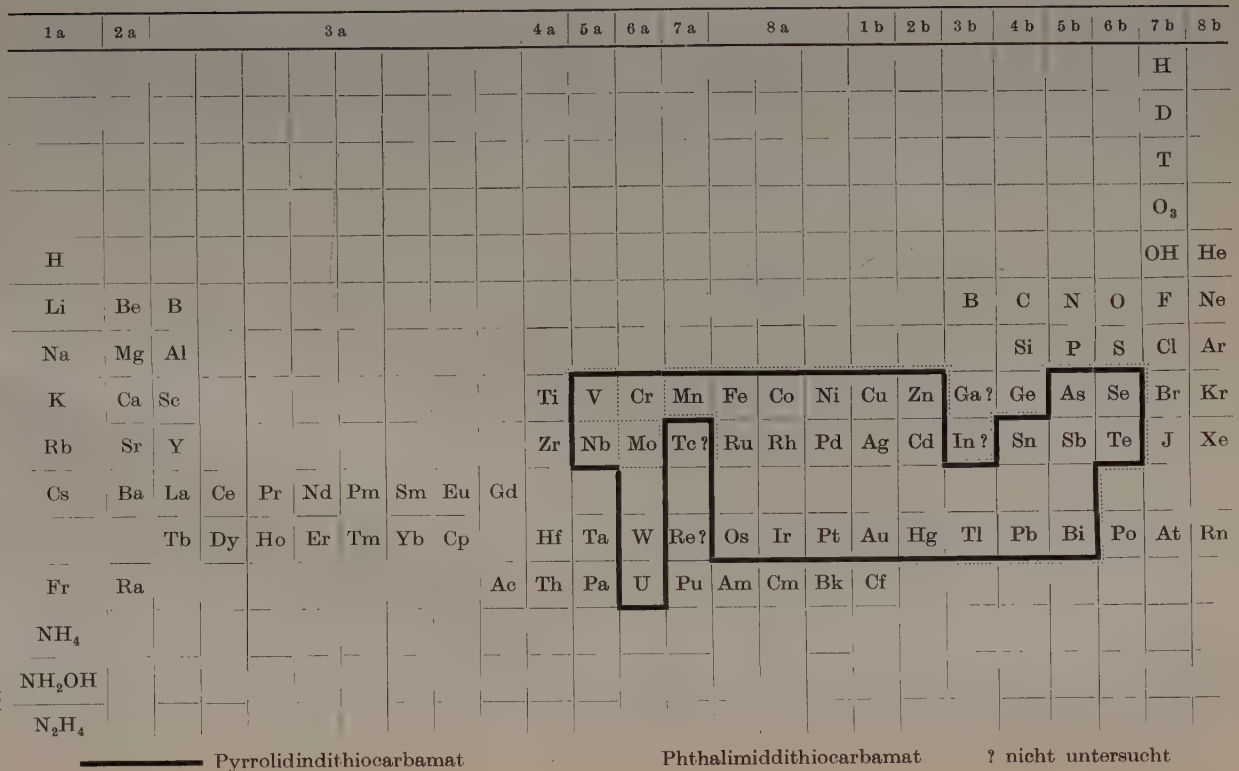
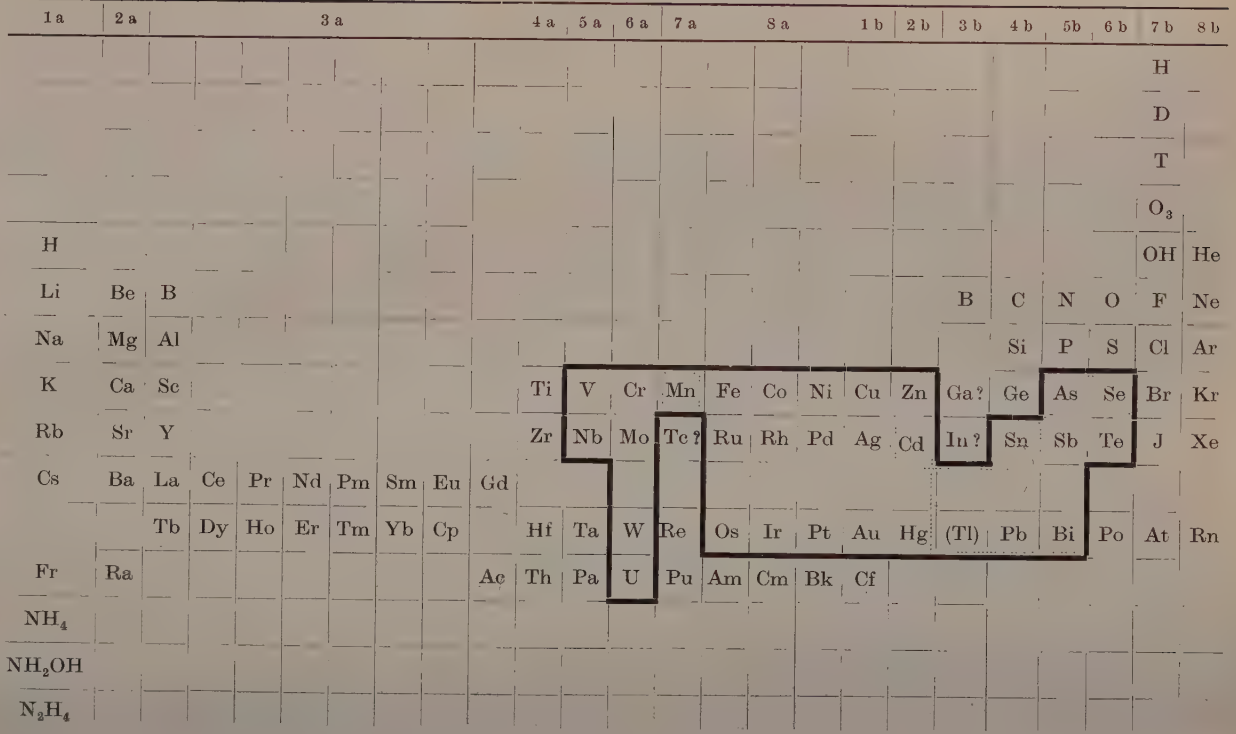

1a
2a
3a
4a
5a
6a
7a
8a
1b
2b
3b
4b
5b
6b
7b
8b
H
D
T
O_3
OH
He
Li Be B
B C N O F Ne
Na Mg Al
Si P S Cl Ar
K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga? Ge As Se Br Kr
Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc? Ru Rh Pd Ag Cd In? Sn Sb Te J Xe
Cs Ba La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd
Tb Dy Ho Er Tm Yb Cp
Hf Ta W Re? Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At Rn
Fr Ra Ac Th Pa U Pu Am Cm Bk Cf
NH_4
NH_2OH
N_2H_4
Pyrrolidindithiocarbamat
Phthalimiddithiocarbamat
? nicht untersucht

Tabelle 2 c.



Fällung ohne Maskierung — Fällung bei Anwesenheit von CN^-

( ) Fällung bei Anwesenheit von CN^- und Tartrat.

mit allen Carbamaten. Dabei fällt Arsen im p_H-Bereich 2 bis 6 weiß und Antimon bei p_H 2 bis 9 gelblich-weiß aus. Wismut gab mit (I) im p_H-Bereich 2 bis 14, mit (II) und (III) im p_H-Bereich 2 bis 8 und mit (IV) im p_H-Bereich 2 bis 14 gelbgefärbte Fällungen.

Tabelle 3. Zusammenstellung der Farben der mit den einzelnen Carbamaten erhaltenen Niederschläge.

Ion	H_2S	(I)	(II)	(III)	(IV)
Ag	schwarz	gelbl.-weiß	gelbbraun	gelbgrün	gelbl.-weiß
As^{+3}	gelb	weiß	weiß	weiß	weiß
Au	schwarz	gelbbraun	gelbbraun	hellbraun	braun
Bi	schwarzbraun	gelb	gelb	gelbl.-weiß	gelb
Cd	braungelb	weiß	weiß	weiß	weiß
Co	schwarz	grün	grün	grün	grün
Cr	—	—		—	graublau
Cu	schwarz	gelb	gelb	gelb	dunkelbraun
Fe^{+2}	schwarz	gelbbraun	grünbraun	—	schwarz
Fe^{+3}	schwarz	braunschwarz	braunschwarz	braun	schwarz
Ge	weiß	—	—	—	—
Hg	schwarz	weiß	weiß	weiß	weiß
Ir	braun	—	gelbl.-weiß	—	gelbl.-weiß
Mn	lachs	—	weiß	weiß	weiß
Mo	braunschwarz	violett	violett		rotviolett
Ni	schwarz	gelb-orange	orange-rot	orange	gelbgrün
Nb	—	—	—	—	weiß
Os	schwarz	—	gelbbraun		gelb
Pb	schwarz	weiß	weiß	weiß	weiß
Pd	schwarz	gelbl.-weiß	gelb	hellbraun	gelb
Pt	braun	gelb	gelbl.-weiß	gelb	gelbl.-weiß
Rh	braun	hellbraun	braun	—	hellbraun
Ru	schwarz	—	braun	—	braun
Sb^{+3}	orange	weiß	weiß	weiß	gelbl.-weiß
Sn^{+2}	braun	gelbl.-weiß	gelbl.-weiß	weiß	weiß
Se	—	weiß	weiß	weiß	weiß
Te	—	hellbraun	weiß	weiß	gelb
Tl	schwarz	gelbl.-weiß	weiß	gelbl.-weiß	weiß
U	braun	—	—	—	orange
V	—	gelb	gelb	—	gelbbraun
W	—	—	—		weiß
Zn	weiß	weiß	weiß	weiß	weiß

(I) Na-Acetaniliddithiocarbamat, (II) Na-Phthalimiddithiocarbamat, (III) Na-Succinimiddithiocarbamat, (IV) NH_4-Pyrrolidindithiocarbamat.

6b-Gruppe: In dieser Gruppe wurden nur Selen und Tellur untersucht. Diese Elemente reagieren mit (I) bei den untersuchten p_H-Bereichen unter Bildung eines hellbraunen Niederschlages, mit (II), (III) und (IV) unter Bildung weißer bzw. gelber, jedoch nicht quantitativer Fällungen.

Tabelle 4. Zusammenstellung der für die Fällung geeigneten p_H-Bereiche.

Ion	(I)	(II)	(III)	(IV)
Ag	2— 4	2—14	2—14	2—14
As^{+3}	2— 3	2— 3	2— 3	2— 6
Au	2— 8	2—14	2— 8	2—14
Bi	2—14	2— 8	2— 8	2—14
Cd	2—14	2—14	2—14	2—14
Co	2—14	2—14	2—14	2—14
Cr	—	—	—	2— 6
Cu	2—14	2—14	2— 8	2—14
Fe^{+2}	8—14	8—14	—	2—14
Fe^{+3}	2—14	2—14	2— 4	2—14
Ge	—	—	—	—
Hg	2—14	2—14	2—14	2—14
Mn	—	2—14	2— 9	2—14
Ir	—	2—14	—	2—14
Mo	2— 3	2— 3	—	2— 6
Ni	2— 8	2— 8	2— 8	2—14
Nb	—	—	—	2— 4
Os	—	2—14	—	2—14
Pb	2—14	2— 8	2— 8	2—14
Pd	2—14	2—14	2— 8	2—14
Pt	2—14	2—14	2— 8	2—14
Rh	2—14	2—14	—	2—14
Ru	—	2—14	—	2—14
Sb^{+3}	2— 4	2— 4	2	2— 9
Sn^{+2}	2— 8	2— 8	2—14	2— 8
Se	2—14	2—14	2— 8	2— 9
Te	2—14	2—14	2— 8	2— 6
Tl	2—14	2—14	2—14	2—14
U	—	—	—	2— 4
V	—	2— 3	—	2— 6
W	—	—	—	2
Zn	8— 9	8— 9	8— 9	2—14

(I) Na-Acetaniliddithiocarbamat, (II) Na-Phthalimiddithiocarbamat, (III) Na-Succinimiddithiocarbamat, (IV) NH_4-Pyrrolidindithiocarbamat.

In Tabelle 2a ist der Reaktionsumfang von Acetanilid- und Succinimiddithiocarbamat dargestellt, während Tabelle 2b den Reaktionsumfang von Phthalimid- und Pyrrolidindithiocarbamat zeigt; man kann daraus ersehen, daß diese Dithiocarbamate gegenüber dem Handelsprodukt Natriumdiäthyldithiocarbamat bereits eine gewisse Selektivität aufweisen. Die Selektivität des Pyrrolidindithiocarbamates kann durch Maskierungsmittel wesentlich gesteigert werden und dies sogar bis zur Spezifität, das heißt zur Reaktionsbereitschaft mit nur einem Element. Hier wurde Kaliumcyanid als Maskierungsmittel herangezogen.

Tabelle 5. Zusammenstellung der auf Tüpfelplatten erhaltenen *pDa*-Werte.

Ion	(I)		(II)		(III)	
	Tpl.	Gpl.	Tpl.	Gpl.	Tpl.	Gpl.
Ag	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	6,3
As^{+3}	0	6,3	0	5,3	0	6,3
Au	3,3	5,3	4,3	5,3	4,3	5,3
Bi	4,3	5,3	4,3	5,3	3,3	5,3
Cd	0	5,3	0	5,3	0	5,3
Co	4,3	4,3	5,3	5,3	5,3	5,3
Cr	—	—	—	—	—	—
Cu	5,3	5,3	5,3	5,3	4,3	6,3
Fe^{+2}	5,3	4,3	4,3	4,3	—	—
Fe^{+3}	5,3	5,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Ge	—	—	—	—	—	—
Hg	0	5,3	0	5,3	0	5,3
Mn	—	—	5,3	5,3	—	—
Ir	—	—	4,3	4,3	—	—
Mo	6,3	6,3	6,3	6,3	—	
Ni	5,3	5,3	5,3	5,3	4,3	4,3
Os	—	—	4,3	5,3	—	—
Pb	0	5,3	0	6,3	0	5,3
Pd	4,3	5,3	4,3	5,3	4,3	4,3
Pt	4,3	4,3	4,3	5,3	4,3	4,3
Rh	—	—	4,3	4,3	—	—
Ru	—	—	4,3	5,3	—	—
Sb^{+3}	0	6,3	0	6,3	0	6,3
Sn^{+2}	3,3	5,3	3,3	4,3	0	4,3
Se	0	6,3	0	6,3	0	5,3
Te	3,3	5,3	0	5,3	0	5,3
Tl	3,3	5,3	0	5,3	3,3	5,3
U	—	—	—	—	—	
V	—	—	5,3	5,3	—	—
Zn	0	4,3	0	4,3	0	5,3

Anmerkung: Tpl. = Porzellantüpfelplatte (weiß), Gpl. = Glastüpfelplatte (transparent), — = keine Reaktion.

(I) Na-Acetaniliddithiocarbamat, (II) Na-Phthalimiddithiocarbamat, (III) Na-Succinimiddithiocarbamat.

Die Untersuchung der Fällbarkeit erfolgte bei p_H 7 bis 8 nach Zusatz einer 3%igen Kaliumcyanidlösung. Ionen, die nur bis p_H 6 mit dem Reagens reagieren, wurden nicht untersucht. Die Demaskierung erfolgt durch p_H-Wechsel unter 6. Folgende Ionen reagieren bei p_H 7 bis 8 nach Maskierung *nicht* mehr mit diesem Carbamat*: Silber, Gold, Kobalt, Kupfer, Eisen^{+3}, Eisen^{+2}, Quecksilber, Nickel, Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium und Zink. Nicht maskiert werden: Wismut, Cadmium,

* s. Tabelle 2 c.

Mangan, Blei, Antimon, Selen, Tellur, Thallium^{+1}, Thallium^{+3}. In stark alkalischer Lösung ($p_H > 12{,}5$) unter Zusatz von Weinsäure und Kaliumcyanid reagieren nur mehr Thallium^{+1} und Thallium^{+3} unter Bildung einer Fällung. Die Reaktion ist demnach für Thallium spezifisch, die gelbe Fällung von Thallium^{+3} mit dem Reagens kann zur Identifizierung herangezogen werden. Über eine mikrogravimetrische Bestimmung des Thalliums, die auf diesem Prinzip beruht und einen zur Gravimetrie sehr günstigen Umrechnungsfaktor liefert, soll zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden.

Tabelle 6. Zusammenstellung der auf Tüpfelpapier Schleicher & Schüll Nr. 601 erhaltenen *pDa*-Werte.

Ion	(I)	(II)	(III)
Ag	4,3	4,3	5,3
As^{+3}	0	0	0
Au	3,3	3,3	5,3
Bi	4,3	4,3	5,3
Cd	0	0	0
Co	5,3	6,3	6,3
Cr	—	—	—
Cu	5,3	6,3	4,3
Fe^{+2}	4,3	4,3	—
Fe^{+3}	5,3	5,3	5,3
Ge	—	—	—
Hg	0	0	0
Mn	—	5,3	—
Ir	—	4,3	—
Mo	6,3	6,3	—
Ni	6,3	5,3	6,3
Os	—	5,3	—
Pb	0	0	0
Pd	4,3	4,3	4,3
Pt	4,3	4,3	5,3
Rh	—	4,6	—
Ru	—	5,3	—
Sb^{+3}	0	0	0
Sn^{+2}	3,3	3,3	0
Se	0	0	0
Te	3,3	0	0
Tl	0	0	3,3
U	—		
V	—	5,3	—
Zn	0	0	0

Tabelle 7. Zusammenstellung der bei Reaktion im Spitzröhrchen erhaltenen *pDa*-Werte.

Ion	(I)	(II)	(III)
Ag	4,3	4,3	5,3
As^{+3}	5,3	5,3	5,3
Au	4,3	4,3	4,3
Bi	5,3	5,3	4,3
Cd	4,3	4,3	4,3
Co	5,3	5,3	5,3
Cr	—	—	—
Cu	4,6	5,7	5,3
Fe^{+2}	5,3	5,3	—
Fe^{+3}	5,3	5,3	4,6
Ge	—	—	—
Hg	4,3	4,3	4,3
Mn	—	5,3	—
Ir	—	4,3	—
Mo	5,7	5,7	—
Ni	5,3	6,0	5,3
Os	—	5,3	—
Pb	5,3	5,3	4,3
Pt	4,3	4,3	4,3
Rh	—	4,3	—
Ru	—	5,3	—
Sb^{+3}	5,3	5,3	5,3
Sn^{+2}	5,3	4,3	4,3
Se	6,3	5,3	4,3
Te	5,3	5,3	4,3
Tl	5,3	5,3	4,3
U	—	—	—
V		5,3	
Zn	4,3	5,3	4,3

(I) Na-Acetaniliddithiocarbamat, (II) Na-Phthalimiddithiocarbamat, (III) Na-Succinimiddithiocarbamat.

In Tabelle 3 sind die Färbungen, die mit den einzelnen Carbamaten erhalten wurden, und die Farben der entsprechenden Sulfide, in Tabelle 4 die p_H-Bereiche, bei denen diese Farben auftreten, zusammengefaßt.

Die Tabellen 5 und 6 zeigen die Empfindlichkeiten[7] bei den verschiedenen Arbeitsmethoden. Daraus ist zu entnehmen, daß es am vorteilhaftesten ist, Glastüpfelplatten zu verwenden.

Aus diesen, vorhergehenden[1,2] und von *H. Bode*[8] u. a. gefundenen Ergebnissen geht deutlich hervor, daß disubstituierte Dithiocarbamate eine vielversprechende Verbindungsklasse darstellen, die sowohl als Gruppenreagens, besonders aber als Anreicherungsreagens (wegen der kleinen Löslichkeitsprodukte der gebildeten Metallcarbamate) in der Spurenanalyse geeignet sind. Daß daneben auch mikrogravimetrische Bestimmungen durchgeführt werden können, soll an dieser Stelle später dargestellt werden.

Zusammenfassung.

Es konnte gezeigt werden, daß durch Einführung gewisser Substituenten (Acetanilid, Phthalimid, Succinimid) in das Molekül des Dithiocarbamates nicht nur wesentliche Unterschiede hinsichtlich der Färbung der Reaktionsprodukte mit Metallionen, sondern auch unterschiedliche Empfindlichkeiten und unterschiedliche Selektivität erreicht werden können. Weiterhin wird der Vorteil der Einführung des Ammoniumions an Stelle des Natriumions hervorgehoben und die Möglichkeit der Verbesserung der Selektivität durch Maskierung mit Cyanidion betont.

Summary.

It was shown that not only distinct differences with respect to the color of the reaction products with metal ions but also distinctly different sensitivities and selectivity were secured by introducing certain substituents (acetanilide, phthalimide, succinimide) into the molecule of dithiocarbamate. Furthermore, the advantage of introducing ammonium in place of sodium ion is pointed out, and the possibility of enhancing the selectivity by masking with cyanide ion is stressed.

Résumé.

En introduisant certains substituants (acétanilide, phtalimide, succinimide) dans la molécule de dithiocarbamate on a montré qu'on produit non seulement des différences de couleur des produits de réaction avec des ions métalliques, mais aussi des différences de sensibilité et de sélectivité. D'autre part, on souligne l'avantage d'introduire l'ammonium à la place de l'ion sodium et la possibilité d'augmenter la sensibilité en complexant à l'aide de l'ion cyanogène.

Literatur.

[1] *H. Malissa* und *F. F. Miller*, Mikrochem. **40**, 63 (1953).
[2] *F. F. Miller*, *K. Gedda* und *H. Malissa*, Mikrochem. **40**, 373 (1953).
[3] *K. Gleu* und *G. Schwab*, Z. angew. Chem. **62**, 320 (1950).
[4] *F. A. Pohl*, Z. analyt. Chem. **141**, 81 (1953).
[5] *F. A. Pohl*, Z. analyt. Chem. **142**, 19 (1953).
[6] *W. Koch* und *H. Malissa*, Stahl u. Eisen, demnächst.
[7] *H. Malissa*, Mikrochem. **38**, 1 (1951).
[8] *H. Bode*, Z. analyt. Chem. **143**, 182 (1954).

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften.

Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie im Verein Österreichischer Chemiker.*

In einer am 9. Dezember 1953 in Graz stattgefundenen wissenschaftlichen Sitzung behandelte *F. Pohl*, AEG-Laboratorium, Belecke (Möhne), Deutschland, das Thema: „*Die Bedeutung und Methodik der Spurenanalyse*". Während man noch vor wenigen Jahrzehnten in Spuren anwesende Bestandteile einer Analysensubstanz bestenfalls qualitativ erwähnte, wird heute auf Grund der Erkenntnisse über die Wirkung und Bedeutung von Spuren in verschiedenen Wissensgebieten deren quantitative Bestimmung mit einem bestimmten Genauigkeitsgrad häufig gefordert. Daher hat die Spurenanalyse, deren Charakteristikum die Bestimmung einer sehr geringen Menge eines Stoffes in Gegenwart eines sehr großen Überschusses an Fremdstoffen ist, in vielen Gebieten Bedeutung gewonnen.

Das älteste und bekannteste dieser Gebiete ist die Spurenelementforschung in der Biologie, die heute noch in vollem Fluß ist. Dies zeigen wichtige Entdeckungen aus jüngster Zeit, wie z. B. die Entdeckung des Vitamins B_{12} im Jahre 1947 sowie die Auffindung des Xanthinoxydasefaktors im Jahre 1953, womit die Lebenswichtigkeit von Molybdän für höhere Tiere nachgewiesen wurde.

Auf dem Gebiete der Fette und Öle bedarf es spurenanalytischer Methoden zur Ermittlung katalytisch wirksamer Metallspuren, die Autoxydation und Verderben der Produkte bewirken. Ähnliche Oxydationsvorgänge und Schädigung verursachen Schwermetallspuren bei der Alkalizelluloseherstellung.

In der technischen Gewinnung der Metalle zeigt sich das Bestreben, für bestimmte Zwecke Metalle von höchster Reinheit herzustellen, wobei es zur Reinheitsprüfung besonderer Methoden bedarf, da die Spektralanalyse allein nicht mehr empfindlich genug ist. Das gleiche gilt für die Entwicklung bestimmter keramischer Körper für die Hoch-

* Der letzte Jahresbericht der Gesellschaft erschien Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 282.

frequenztechnik. Die elektrischen und magnetischen Eigenschaften dieser Körper sind in hohem Maße von ihrer Reinheit bzw. ihrer Freiheit von Störstellen in der Gitterstruktur abhängig. Die höchsten Anforderungen werden derzeit an die Reinheit gewisser Halbmetalle bei der Herstellung von Gleichrichtern und Transistoren gestellt, in denen auf je 10 Millionen Atome höchstens ein Fremdatom vorhanden sein darf.

Solche extreme Mengenverhältnisse machen die Isolierung der Spuren zu einer schwierigen Operation, die größte Sorgfalt in der Wahl der Methode erfordert. Die Isolierung soll möglichst einfach und schnell durchführbar sein, um den Zeitaufwand gering zu halten und die Gefahr von Verlusten oder Einschleppungen zu verringern. Die Bestimmungsmethode soll eindeutig und möglichst empfindlich sein, damit die Einwaage so klein als möglich gehalten werden kann.

Als Anreicherungsmethoden sind besonders Extraktion, Fällung mit Spurenfängern und organischen Reagenzien sowie Verflüchtigung geeignet. Zur Bestimmung eines Elementes finden meist Kolorimetrie oder Photometrie, zur Bestimmung mehrerer Elemente in einem Arbeitsgang die Polarographie und die Spektralanalyse Verwendung. Daneben werden in besonderen Fällen andere Verfahren, z. B. Radiometrie, Auswertung katalytischer Effekte usw. herangezogen.

Die Methodik der Spurenanalyse ist noch wenig entwickelt und es gibt viele ungelöste Aufgaben, aber auch viele chemische und physikalische Möglichkeiten zu ihrer Lösung. Besonders die mikrophysikalischen Methoden gewinnen hier zunehmend an Bedeutung. In einer Reihe von Beispielen zeigte der Vortragende abschließend die Lösung spurenanalytischer Probleme aus den oben genannten Gebieten der Biologie und Technik durch die Kombination mikrochemischer und mikrophysikalischer Methoden.

„*Zur Theorie komplexometrischer Titrationen*“ sprach am 5. Februar 1954 in Graz *H. Flaschka*, Graz. Einleitend referierte der Vortragende über Anschauungen von *Schwarzenbach* zum Thema. Danach besteht eine Parallelität zwischen der Neutralisation einer Base mit einer Säure und der „Neutralisation“ eines Metallions mit einem Komplexbildner. Für die Stabilität eines Komplexes ist außer der Art der Gruppen, die durch Bindung an Haupt- und Nebenvalenzen des Zentralions zur Bildung eines inneren Komplexsalzes führen, die Zahl der Glieder des hierbei entstehenden Ringes von Bedeutung. Besonders stabil sind fünf- und sechsgliedrige Ringe. Wesentlich für die Verwendung eines Komplexbildners als Titrationsmittel ist auch die Zahl seiner funktionellen Gruppen. Je größer diese Zahl ist, desto weniger Teilreaktionen sind zur Bildung des Komplexes nötig und desto schärfer wird der Endpunkt bei der Titration. Die Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon) erfüllt

diese Anforderungen in sehr hohem Maße. Es werden fünfgliedrige Ringe gebildet, die Metallkomplexonate haben die Zusammensetzung 1 : 1, sind sehr stabil und leicht wasserlöslich. Daher tritt Komplexbildung mit nahezu allen mehrwertigen Metallionen auf. Dies gestattet einerseits die Verwendung von Komplexon als universelles Titrationsmittel, hat aber anderseits den Nachteil einer äußerst geringen Selektivität. Deren Verbesserung läßt sich einerseits durch Einstellen bestimmter p_H-Werte, bei denen die Titration durchgeführt wird, erreichen, dann aber auch durch Gebrauch zusätzlicher Komplexbildner, durch die ein Teil der vorhandenen Ionen maskiert wird. Schließlich läßt sich auch durch besondere Indikatoren eine Steigerung der Selektivität erzielen.

Nach Erörterung der Theorie komplexometrischer Indikatoren berichtete der Vortragende über einen neuen Redoxindikator zur Titration von Eisen mit Komplexon [Variaminblau B (4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin)]. An Hand einiger praktischer Beispiele zeigte er abschließend, wie der derzeit hohe Stand komplexometrischer Titrationen durch sinngemäße Anwendung theoretischer Erkenntnisse erreicht werden konnte.

Am 16. Februar 1954 sprach gelegentlich einer in Wien gemeinsam mit der Zweigstelle Wien, Niederösterreich und Burgenland des Vereines Österreichischer Chemiker abgehaltenen wissenschaftlichen Sitzung das Ehrenmitglied der Gesellschaft, *F. Feigl*, Rio de Janeiro, über „*Organische Tüpfelanalyse*".

Über „*Microanalysis of Organic Compounds Containing Fluorine*" berichtete *R. Belcher*, Universität Birmingham, Ehrenmitglied der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie, am 3. März 1954 in Graz. Das gleiche Thema behandelte der Vortragende am Vortag in einer in Wien abgehaltenen Sitzung der Gesellschaft. Der Vortrag wurde in der Österr. Chem.-Ztg. **55**, 158 (1954) publiziert.

In der wissenschaftlichen Sitzung der Gesellschaft in Graz am 19. Mai 1954 sprach *E. Greuter*, Metrohm AG, Herisau, Schweiz, über: „*Coulometrie, ein neues Verfahren zur Maßanalyse*". Die Coulometrie lehnt sich an die klassische Maßanalyse an. Anstatt ein Titrierreagens zuzugeben, wird dieses durch Elektrolyse erzeugt oder der zu bestimmende Stoff wird direkt durch Elektrolyse umgesetzt. Im letzten Fall sprechen wir von primärer, im ersten von sekundärer Coulometrie. Das Ende der Reaktion wird durch die in der Maßanalyse üblichen Methoden festgestellt, also durch Farbindikatoren, potentiometrisch, konduktometrisch oder polarometrisch.

Die Vorteile der Coulometrie sind: Es werden keine Normallösungen benötigt. Damit fällt die Titerstellung und die Notwendigkeit von

Urtitersubstanzen weg. Die Dosierung sehr kleiner Mengen ist mit großer Genauigkeit möglich (Ultramikroanalyse).

Die quantitative Grundlage der Coulometrie ist das Gesetz von *Faraday*, wonach zur elektrochemischen Umsetzung eines Grammäquivalentes eines Stoffes 96500 Coulomb erforderlich sind. Damit eine praktische Auswertung möglich ist, muß die Forderung, daß die elektrochemische Reaktion in bezug auf den einen interessierenden Stoff mit 100%iger Stromausbeute verläuft, stets erfüllt sein. Voraussetzung dafür ist die genaue Kenntnis der Elektrolyse-Vorgänge auch in Mehrstoffgemischen. Infolge der Veränderung der Elektrodenoberfläche und des Entstehens einer Diffusionsschicht, sind die Zustände an den Elektroden nicht mehr klar definiert und die Berechnung der herrschenden Vorgänge wird unmöglich. Experimentell ermittelte Stromdichte-Potentialkurven der Arbeitselektrode (Anode oder Kathode) sind von großem Wert, um Einblick in die Elektrodenvorgänge zu bekommen.

Während der Elektrolyse verarmt die Lösung an dem an den Elektroden umgesetzten Stoff; die Elektrodenspannung steigt an. Damit die Stromausbeute in bezug auf ihn 100% ist, muß mit irgendwelchen Mitteln vermieden werden, daß bei ansteigender Spannung der Arbeitselektrode ein weiterer Stoff in elektrochemische Reaktion tritt.

Die praktische Coulometrie kennt zwei Verfahren: Die Elektrolyse mit konstanter, respektive begrenzter Spannung und die Elektrolyse mit konstantem Strom.

Die Elektrolyse mit konstanter Spannung gestattet die selektive Erfassung eines reduzierbaren Ions aus einer Mischung ohne weitere Maßnahmen. Während der Elektrolyse steigt infolge Verarmung an dem elektrochemisch wirksamen Ion die Polarisationsspannung und der Strom sinkt ab. Die Elektrolyse ist beendet, wenn der Strom auf den Betrag des Reststromes abgesunken ist. Die Messung der aufgewendeten Strommenge erfolgt mit dem Knallgas- oder Titrations-Coulometer.

Während der Elektrolyse mit konstantem Strom steigt das Potential der Arbeitselektrode an. Der Verlauf des Anstieges hat große Ähnlichkeit mit einer Titrationskurve. Dieser Anstieg muß begrenzt werden, damit nicht weitere, unerwünschte elektrochemische Reaktionen auftreten. Die gegenseitige Lage der Stromdichte-Potentialkurven aller im Elektrolyten enthaltenen Ionen läßt sofort erkennen, wo die Grenze des Potentialanstieges liegt. Oft kann ein Überschreiten durch genügend kleine Stromdichte vermieden werden. Andernfalls greift man zum „chemischen Potentialbegrenzer". Ein Beispiel mag seine Funktion erläutern. Eisen(II)-ionen werden durch anodische Oxydation bestimmt. Dem Elektrolyten wird eine relativ große Menge Cer(III)salz zugefügt. Sobald das Potential der Anode genügend weit angestiegen ist, werden außer Eisen(II)- auch Cer(III)ionen oxydiert. Die gebildeten Cer(III)ionen oxydieren dann auf

rein chemische Art noch vorhandene Eisen(II)ionen und machen so einen Kreislauf durch. Da stets dieselbe Konzentration an Cer(III)ionen im Elektrolyten aufrecht erhalten bleibt, steigt die Spannung der Arbeitselektrode nicht weiter an.

Die Elektrolyse in Gegenwart des zu bestimmenden Stoffes ist in manchen Fällen nicht statthaft wegen unerwünschter Sekundärreaktionen. Das extern durch Elektrolyse erzeugte Reagens wird ihm dann kontinuierlich zugeleitet.

Die größere Bedeutung kommt gegenwärtig der Coulometrie mit konstantem Strom zu. Da sie ohne Knallgas- oder Titrations-Coulometer auskommt, kann die aufgewendete Strommenge fast beliebig klein sein und dennoch genau gemessen werden. Der Methode ist eine untere Grenze durch die Empfindlichkeit der Endpunktindikation gesetzt.

Konstantstromquellen lassen sich am vorteilhaftesten mittels elektronischen Reglerelementen aufbauen. Nach diesem Prinzip ist das Coulometer von Metrohm aufgebaut.

Nachdem über die Elektrolyse in nichtwäßrigen Lösungen viel Tatsachenmaterial vorliegt, kann die Coulometrie auch auf solche Medien ausgedehnt werden.

Die VIII. Ordentliche Hauptversammlung der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie fand am 26. November 1954 in Graz statt. In Vertretung des verhinderten Präsidenten Prof. Dr. *H. Lieb* gedachte Vizepräsident Prof. Dr. Ing. *G. Gorbach* des verstorbenen, verdienstvollen und langjährigen Vorstandsmitgliedes Prof. Dr. *G. Jantsch*, Graz, und des Mitgliedes der Gesellschaft Generaldirektor Dr. *F. Fattinger*, Stübing bei Graz. Dem Mitglied unserer Gesellschaft Dr. *Adelheid Kofler*, Innsbruck, wurde von der Österreichischen Akademie der Wissenschaften der Fritz-Pregl-Preis und von der Universität Innsbruck die Ehrenmitgliedschaft verliehen. Nach Erwähnung der Teilnahme der Gesellschaft an Tagungen im In- und Ausland berichtete Vizepräsident Prof. Dr. *M. K. Zacherl* ausführlich über die umfangreichen Vorbereitungsarbeiten zur *Mikrochemie-Tagung Wien 1955*. Es folgten Vereinsmitteilungen des Sekretärs sowie Vorlage und Genehmigung des Kassenberichtes. Auf Grund von Neuwahlen setzt sich der Vorstand der Gesellschaft für die nächsten zwei Geschäftsjahre wie folgt zusammen: Prof. Dr. *H. Lieb*, Graz, Präsident; Prof. Dr. Ing. *G. Gorbach*, Graz, und Prof. Dr. *M. K. Zacherl*, Wien, Vizepräsidenten; Dozent Dr. Ing. *H. Spitzy*, Bad Hall, O.-Ö., Sekretär; Dr. Ing. *H. Winkler*, Graz, Kassenwart; Dr. *W. Bacher*, Trieben; Dipl.-Ing. *H. Blum*, Kapfenberg; Prof. Dr. *R. Fischer*, Graz; Prof. Dr. *F. Hecht*, Wien; Dozent Dr. *W. Leithe*, Linz; Dozent Dr. Ing. *H. Malissa*, Düsseldorf; Dr. *F. Pilch*, Graz; Dr. Ing. *W. Schöniger*, Basel; Prof. Dr. *E. Schwarz-Bergkampf*, Leoben.

In der darauffolgenden wissenschaftlichen Sitzung hielt *W. Schöniger*, Sandoz A. G., Basel, einen Vortrag über „*Schnellmethoden im organisch-mikroanalytischen Laboratorium*", dessen Originalfassung demnächst in „Angew. Chem." erscheinen wird.

H. Spitzy, Sekretär,
Bad Hall, Oberösterreich.

The Society for Analytical Chemistry.

Ordinary Meeting of the Western Section.

An Ordinary Meeting of the Western Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 2.30 p. m. on Saturday, November 13th, 1954, at the premises of Messrs. Treharne & Davies, Merton House, Bute Crescent, Cardiff. The Chair was taken by Mr. *H. J. Evans*, B. Sc., F. R. I. C.

The following paper was presented and discussed:

"Gas-phase Chromatography as an Analytical Technique", by *C. J. Hardy*, B. Sc.

Mr. *C. J. Hardy* described the development of gas-phase chromatography as a technique for the separation and estimation of volatile substances. The basic principles were briefly outlined and apparatus and practical methods of analysis were described in detail. Separations of substances by differential adsorption on, or desorption from, charcoal and similar adsorbents were compared with those obtained by the newer *James* and *Martin* technique on gas-liquid partition columns.

Intensive research by many workers during the last two years on the development of apparatus and the semi-micro analysis of gases and liquids was summarised. Examples to illustrate the methods and results were given from the author's own work on the separation and determination of halogenated hydrocarbons, aliphatic hydrocarbons and alkyl esters. Gas-phase chromatography has been shown to be applicable to specific problems such as the analysis of intermediates and final products in gaseous reactions. An example of the analysis of products in a gaseous reaction between ethyl nitrite and nitrogen dioxide was given in detail.

Gas-phase chromatography was compared with fractional distillation and mass and infra-red spectrometry as a technique for the separation of closely related compounds and complex mixtures. Its use for the preparation of certain pure substances was considered. The advantages of gas-phase chromatography over other analytical methods and its potential applications in many fields were discussed.

Joint Meeting of the Scottish Section.

A Joint Meeting of the Scottish Section with the Glasgow and West of Scotland Section of the Royal Institute of Chemistry was held at 7.15 p. m. on Friday, November 26th, 1954, in Room 24, Royal Technical College, Glasgow. The Chair was taken by Professor *Hugh Nicol*, M. Sc., Ph. D., F. R. S. E., F. R. I. C. The following lecture was delivered:

"*Sea-Water*", by *H. Barnes*, B. A., Ph. D., D. Sc., F. R. I. C.

Oceanography—pure and applied—is a complete science. Its study calls on many disciplines, amongst which that of the chemists is by no means the least important. Sea-water is a complex medium containing dissolved gases, inorganic ions, soluble, colloidal and particulate organic matter in varying quantities. Some of these constituents are present in relatively constant proportions whilst others, in particular those which take part in cyclical nutritive processes vary considerably in time and place. A knowledge

of the chemistry of these nutritive cycles is fundamental to our comprehension of the whole economy of the sea. The chemistry of the bottom sediments is a necessary background to our knowledge concerning past and present geological processes.

Apart from being considered a source of vast quantities of food, the mineral wealth of the sea is of tremendous importance; in this field applied chemistry plays a dominant part.

Annual General Meeting of the Physical Methods Group.

The Tenth Annual General Meeting of the Physical Methods Group of the Society for Analytical Chemistry was held in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, London W. 1, on Tuesday, November 30th, 1954, at 6.30 p. m. Mr. *A. A. Smales*, B. Sc., F. R. I. C., was in the chair.

The following Officers were elected for the forthcoming year:

Chairman: Mr. *A. A. Smales*, B. Sc., F. R. I. C.

Vice-Chairman: Dr. *J. E. Page*, F. R. I. C.

Hon. Secretary & Treasurer: Mr. *R. A. C. Isbell*, A. Inst. P., Hilger & Watts Ltd., 98 St. Pancras Way, London N. W. 1.

The Annual General Meeting was followed by an Ordinary Meeting of the Group, which took the form of a discussion on "Possibilities in the Establishment of Standard Samples for the Determination of Some Trace Elements".

Joint Meeting of the Society with the Oils and Fats Group of the Society of Chemical Industry.

A Joint Meeting of the Society for Analytical Chemistry with the Oils and Fats Group of the Society of Chemical Industry was held at 7 p. m. on Wednesday, December 1st, 1954, in the meeting room of the Chemical Society, Burlington House, London, W. 1. The Chair was taken by the President of the Society for Analytical Chemistry, Dr. *D. W. Kent-Jones*, F. R. I. C., on the invitation of the Chairman of the Oils and Fats Group, Dr. *K. A. Williams*, F. R. I. C., A. Inst. P., who was also on the platform.

The subject of the meeting was "Methods for the Chemical Determination of Vitamin A" and the following papers were presented and discussed:

"Comments on the Determination of Vitamin A in Natural Products and especially Cod Liver Oil", by *R. A. Morton*, Ph. D., D. Sc., F. R. I. C., F. R. S., and *F. Bro-Rasmussen*, M. Sc.

In view of the lack of official recognition of vitamin A_2 it is not perhaps desirable to express the results of spectrophotometric assays in terms of total vitamin A activity without indicating how much is due to vitamin A_2. Liver oils from salt fish in general have at least 90% of the total activity supplied by vitamin A_1.

The analytical procedures of the British and United States Pharmacopoeias were discussed in relation to the historical setting and the newer problems

arising out of the presence of three vitamin A-active substances (all-*trans* and neovitamin A_1 and vitamin A_2) in fish liver oils.

The properties of the three active substances were noted and the combined effects of their intrinsic biological acitivities and their absorption spectra were worked out with special reference to conversion factors.

The geometrical correction procedure using the fixation points for all-*trans* vitamin A_1 over-corrects the neovitamin A contribution to the total absorption but this is very nearly balanced by the lower biological activity of neovitamin A compared with the all-*trans* form.

Three cod liver oils and two rich oils have been examined by the new chromatographic method of *Bro-Rasmussen*, *Hjarde* and *Porotnikoff*, which permits quantitative estimate of how the total vitamin A absorption at 325 mμ is distributed between the three active substances. The same oils tested on the "unsap." without chromatography but corrected by the "geometrical" procedure lead to much the same estimate of total vitamin A_1 potency.

"Chromatographic Separation of Vitamin A-active Compounds in Cod Liver Oil", by *F. Bro-Rasmussen*, M. Sc., *W. Hjarde* and *Olga Porotnikoff*.

A method was described for preparing dicalcium phosphate for chromatography of fish liver oil unsaponifiable matter. The adsorbent permits a separation of all-*trans* vitamin A, neovitamin A and vitamin A_2. The method recommended for cod liver oil consists of (a) determining the absorption spectrum of the *total vitamin A* fraction obtained by a single chromatographic separation and (b) determining the proportions of the three vitamin A-active materials by a separate chromatography.

"A Modified Method for the Spectrophotometric Estimation of Vitamin A in Margarine", by *J. W. Lord*, M. Sc., F. R. I. C., and *Pauline M. Bradley*, B. Sc.

In principle, the modified method is similar to the Official Method but does not require specially activated adsorbents. Commercially available de-fatted bone-meal of appropriate particle size is the selected adsorbent. Experiments on margarine show that it is possible to recover from the column, a fraction giving spectral absorption substantially the same as that of vitamin A. After a correction for slight irrelevant absorption, results on commercial margarines using the Official and modified methods are, for practical purposes, in good argument.

Annual General Meeting of the Biological Methods Group.

The Tenth Annual General Meeting of the Biological Methods Group was held in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, London, W. 1, on Friday, December 10th, 1954, at 6.15 p. m. Dr. *L. J. Harris*, Chairman of the Group, presided.

The following Officers were elected for the forthcoming year:

Chairman: Dr. *L. J. Harris*, F. R. I. C.

Vice-Chairman: Mr. *K. L. Smith.*

Hon. Secretary & Treasurer: Mr. *K. A. Lees*, Lyndhurst, 34 Cranbourne Close, Salt Hill, Slough, Bucks.

The Annual General Meeting was followed at 6.30 p. m. by an Ordinary Meeting of the Group at which the following papers were presented and discussed:

"*The Evaluation of Vegetable Purgatives*", by *J. W. Fairbairn*, B. Sc., Ph. D., A. R. I. C., Ph. C., F. L. S.

After discussing the problems involved in the Evaluation of Vegetable Purgatives, Dr. *Fairbairn* dealt briefly with the various methods that have been suggested for this purpose. He then spoke in some detail on the method he had been using for the last five years for the assay of the Anthraquinone group of Purgatives, using white mice as test animals. Comparison of results with those for chemical methods which Dr. *Fairbairn* had devised were also discussed, and mention was made of certain clinical trials being carried out.

"*The Disc Plate Method of Assay with Neurospora Mutants for Aneurin, Pyridoxine, Choline, Inositol and p-Aminobenzoic Acid*", by *E. C. Barton-Wright*, D. Sc., F. R. I. C., and *N. J. Butler*.

To overcome the tedious and cumbersome assay procedure usually followed with *Neurospora* mutants, a modified method has been adopted. In place of growing the organisms in a liquid medium, they are grown on a solid agar medium in Petri dishes.

To operate the method, the different levels of standard and test solutions are pipetted into Petri dishes and the total volume in each case made up to 5 ml with water. 15 ml of melted basal medium are now added to each plate, and the contents well mixed and allowed to set.

The "inoculum" for the assay is also grown on solid medium containing the vitamin which is to be assayed. Discs, 8 mm in diameter, are cut out with a sterile cork borer, and a single disc is transferred to the centre of each plate. The plates are incubated at either 22° or 25° and the diameters of the zones of growth formed at the end of the incubation period are measured.

The results are plotted as log dose against diameter of growth. In a valid assay parallel straight lines are obtained for standard and test solutions.

The medium used is a modification of the synthetic one usually employed for these assays.

This modified method of assay has a number of advantages over the older method, not least of which is the fact that it is approximately ten times more sensitive.

"*Observations on the Biological Estimation of Vitamin E*", by *T. Moore*, D. Sc., Ph. D.

The classical method of testing for vitamin E depends on its ability to prevent resorption of the foetuses in rats which have been made pregnant after prolonged restriction to a diet deficient in the vitamin. This method is very laborious, requires large numbers of animals, and usually takes 5–6 months to complete. Alternative methods might be based on the long established effects of the vitamin in preventing brown discoloration of the uterus, depigmentation of the incisor teeth or degeneration of the testes. Such methods might be less laborious than the classical procedure, but would allow no saving of time. Recently hopes of much more rapid assays

have been raised by *György*'s observation that the red blood corpuscles of rats deficient in vitamin E are haemolysed *in vitro* on treatment with dialuric acid, a substance related to alloxan. Sensitivity of the corpuscles to dialuric acid may be produced by restricting rats to a deficient diet for only a few days, and may be rectified within a few hours by the administration of a single adequate dose of vitamin E. Only a drop of blood, obtainable from the tip of the tail, is required for each examination. Cures are temporary, and the same rat may therefore be used many times. Repeated small doses of vitamin E tend to be less effective than a single large dose, which makes the method more suitable for assaying strong sources of the vitamin than weak sources. Promising results have been obtained, however, with cereal products. Methylene blue, and certain other redox dyes, present a problem to the bio-analyst in being able to prevent some of the injuries in vitamin E deficiency but not others.

Buchbesprechungen.

Nicholas D. Cheronis: **Micro and Semimicro Methods.** 6ème Volume de la série «Technique of Organic Chemistry», éditée par *Arnold Weissberger*. Avec des contributions de *A. R. Ronzio* et *T. S. Ma*. Avec 221 Figures, XXIII, 628 pages. New York: Interscience Publishers Inc. 1954. $ 12,—.

On connaît la valeur des ouvrages écrits par *N. Cheronis* («Semi Micro and Macro Organic Chemistry», publié 1942, et «Semi Micro Qualitative Organic Analysis», publié 1947). Le présent ouvrage a été rédigé à l'intention du chercheur en chimie organique ou en chimie pharmaceutique expérimentale, afin qu'il y trouve une revue critique et pratique des microtechniques préparatives et analytiques. Les microméthodes d'analyse élémentaire organique (microanalyse élémentaire) et celles de l'histo et de la cytochimie, qui ont été décrites en détail dans d'autres ouvrages, ne sont pas traitées ici. En procédant ainsi, l'auteur met en relief, l'importance des microméthodes préparatives en microchimie organique. Il veut redresser une erreur malheureusement trop répandue que microchimie et microanalyse se confondent.

L'auteur décrit les microméthodes selon les larges conceptions d'*Emich* qui doit être considéré vraiment comme le fondateur de la microchimie. Après une introduction où l'auteur résume les avantages des microméthodes du point de vue technique, du point de vue pédagogique, vient une partie générale. Cette *première partie* traite de tout ce qui concerne les opérations sur les *solides*, leur isolement, leur purification, leur dessiccation en procédant sur des quantités de l'ordre de quelques milligrammes à un seul cristal. Les outils nécessaires sont soigneusement dessinés.

Viennent ensuite les opérations sur les *liquides*: distillation, extraction, chromatographie ainsi que la sublimation des solides, — qui sont décrites avec l'outillage recommandé pour réussir les expériences.

La micropesée et la mesure des volumes liquides au microlitre près sont ensuite envisagées ainsi que la détermination des constantes physiques: température de fusion, d'ébullition, densité des liquides, des solides, indice de réfraction; mesure des poids moléculaires par toutes les microméthodes connues. L'outillage et la bibliographie sont donnés en détail.

La *deuxième partie* de l'ouvrage traite des techniques préparatives utilisant: la réduction, l'oxydation, l'halogénation, l'acylation, l'estérification, l'hydrolyse, la nitration et la sulfonation, l'amination et la diazotation, la déshydratation et la condensation. Une dernière place est réservée aux microsynthèses à l'aide de traceurs. Chaque sujet est accompagné d'une importante bibliographie qui permet de retrouver les articles originaux, les plus récents.

Le *dernier tiers* de l'ouvrage (environ 200 pages) traite des procédés microanalytiques et des réactions. Les étapes dans l'examen d'un produit organique et dans son identification ou la détermination de sa classe sont également décrites. Pour confirmer les déductions ainsi faites, il s'agit alors d'appliquer les *tests fonctionnels* correspondants. L'auteur en décrit 42 par voie microchimique ainsi qu'un certains nombres de procédés de microanalyse fonctionnelle par méthodes physiques. Quelques pages sont encore consacrées aux microméthodes quantitatives d'analyse des groupes fonctionnels.

Ce livre est original dans sa présentation et la répartition de sa matière. C'est une documentation complète et à jour sur le sujet qui fait honneur à l'auteur et à ses nombreux collaborateurs. Chaque organicien peut désormais en suivant cet ouvrage, bénéficier des avantages du travail préparatif, à l'échelle microchimique.

Outre les qualités intrinsèques de ce livre, il faut reconnaître que c'est un hommage, à l'œuvre magistrale de *Frederik Emich*, auquel d'ailleurs ce livre est dédié. *A. Lacourt*-Bruxelles.

A. E. Gillam und *E. S. Stern:* **An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry.** Mit einem Vorwort von *E. R. H. Jones.* VII, 283 S. London: Edward Arnold, Ltd. 1954. Geb. 40s. net.

Es gibt sowohl in der angelsächsischen als auch in der deutschen Fachliteratur einige sehr gute und moderne Bücher über die Anwendung der Absorptionsspektrographie in der Analytik. Darin werden aber stets Methoden zum Nachweis an sich wohlbekannter Stoffe behandelt. Was jedoch eine umfassendere Anwendung dieser optischen Methode in der organischen Chemie betrifft — das heißt außer der Klärung analytischer Fragen auch solche konstitutioneller und konfigurativer Art — so gibt es darüber aus den letzten 10 bis 15 Jahren meist nur Sammelreferate. Außerdem wird dieses Wissensgebiet von der Mehrzahl der Lehrbücher der organischen Chemie recht stiefmütterlich behandelt.

Schon aus diesem Grunde ist es zu begrüßen, wenn die Autoren des vorliegenden Werkes es unternehmen, den Studierenden mit diesem so wichtigen Hilfsmittel des Organikers vertraut zu machen. In erfreulich klarer Weise gelingt es dabei den Autoren, die vielseitigen Anwendungsgebiete der Absorptionsspektrographie darzustellen.

Die theoretischen Grundlagen der Elektronen-Absorptions-Spektren werden dabei nur soweit unbedingt nötig erläutert, die Anforderungen an eine physikalische bzw. mathematische Vorbildung sind daher gering.

Nach Kapiteln, die allgemeine Fragen behandeln, wie Aufnahmetechnik und graphische Darstellung der Spektren, werden Charakteristika der Absorption verschiedener Atomgruppierungen und damit also Konstitutions- und Konfigurationsfragen, sowie auch die Anwendung der Absorptionsspektroskopie zum qualitativen und quantitativen Nachweis organischer Verbindungen behandelt. In den Kapiteln über charakteristische Absorptionsmerkmale werden jene singulärer und konjugierter Systeme, im speziellen besonders jene aromatischer bzw. heterozyklischer Systeme diskutiert. Für

den Praktiker schließlich werden die reichlichen Literaturangaben einschließlich der Monographien über Absorptionsspektrographie und ein Kapitel über Lösungsmittel und deren Einflüsse auf die Spektren von großem Interesse sein.

Wenn Wünsche offen bleiben, so wären solche besonders für den ersten Teil des Buches zu nennen. Es wäre bei der Diskussion der verschiedenen graphischen Darstellungsweise der Spektren wohl einprägsamer, den gleichen Stoff dafür zu wählen. Aus ähnlichen Überlegungen didaktischer Natur wäre ein konsequent gleicher Maßstab der gezeigten Spektren im Verlaufe der verschiedenen Kapitel zu wünschen. Vielleicht wäre bei einer eventuellen Neuauflage des Buches auch noch eine Besprechung bzw. kritische Gegenüberstellung der heute gebräuchlichen Spektrophotometer an Hand wirklich guter Abbildungen wünschenswert.

Abschließend ist zu sagen, daß das vorliegende Werk infolge seiner ausgezeichneten und übersichtlichen Darstellung des derzeitigen Standes auf diesem speziellen Gebiet für den Studierenden eine wertvolle Ergänzung seines organischen Studiums, für den praktisch arbeitenden Chemiker ein kurzes und doch umfassendes Nachschlagewerk wird sein können. Man kann dem Buch nur eine weite Verbreitung wünschen. *J. Derkosch*-Wien.

J. H. Harley und *St. E. Wiberley:* **Instrumental Analysis.** Mit 186 Abb., VII, 440 S. New York: J. Wiley. 1954. $ 6,50.

Aus einer Sammlung von Anweisungen zum Gebrauch von Apparaten in Kursen für Studierende höherer Semester hervorgegangen, ist das Buch dazu bestimmt, ein allgemein verwendbares „Text-book" zu sein. Es soll mit der Theorie physiko-chemischer Messungen, mit den Grundlagen und der Handhabung moderner Apparaturen vertraut machen und soll über deren Vor- und Nachteile unterrichten, um die Studierenden früh genug auf das richtig gewählte Handwerkzeug für spätere Arbeit im Forschungs- und Industrielaboratorium für die Lösung spezieller Probleme hinzuführen. Es ist eine Einführung in die moderne Meßtechnik optischer und elektrischer Kenngrößen. Die didaktisch vorzügliche Systematik des in 22 Kapitel aufgeteilten Inhaltes soll hervorgehoben werden. Deren eine Hälfte ist der Spektralanalyse (z. B. Absorption im Sichtbaren, UV und IR, Raman-, Röntgen-, Emissionsspektrum, quantitative Spektralanalyse), die andere der elektrischen Analyse (z. B. p_H-Bestimmung, Potentiometrie, Konduktometrie, Coulometrie, Polarographie, Radiometrie, Massenspektrometrie) gewidmet. Einer kurzen, aber klaren Diskussion der Theorie folgt in jedem Kapitel die Beschreibung der Meßapparatur in ihren Einzelteilen, eine vergleichende Betrachtung der verschiedenen Modelle, ein Abschnitt über die Auswahl und die Instandhaltung der Instrumente und schließlich eine erschöpfende Darstellung der Methodik und ihrer Anwendung. Zahlreiche instruktive, aus neuesten Publikationen ausgewählte Abbildungen — eine Stärke dieses Buches — unterstützen den Text in ausgezeichneter Weise. Die am Schluß angeführte Bibliographie weist den Weg zu intensiverem Studium. Das Buch kann nicht warm genug empfohlen werden.

M. Sobotka-Graz.

Friedrich Klages: **Lehrbuch der organischen Chemie.** II. Band: Theoretische und allgemeine organische Chemie. Mit 126 Abb. und 40 Tab. XV, 603 S. Berlin: W. de Gruyter u. Co. 1954. Gln. DM 68,—.

Fußend auf den beiden Hälften des vor Jahresfrist fertiggestellten 1. Bandes beschäftigt sich der nun vorliegende Teil dieses großangelegten Lehrbuches mit der Geschichte, den physikalischen Methoden, den Bindungen und Bindungssystemen, den Reaktionen und Reaktionsmechanismen der organischen Chemie, den Tautomerieproblemen, den zwischenmolekularen Kräften und Assoziationserscheinungen und der Stereochemie. Wie schon bei der Besprechung des 1. Bandes (Mikrochim. Acta **1953**, 300) hervorgehoben, liegen unverkennbar große Vorteile darin, erst auf der Grundlage der Systematik die Theorie darzulegen. Hier zeigt sich aber auch des Autors souveräne Beherrschung des Lehrgebäudes der organischen Chemie. Auf dem von ihm beschrittenen neuartigen Weg der Stoffeinteilung weiß er den Leser Schritt für Schritt sicher an das Ziel umfassender Kenntnis und gediegenen Wissens zu führen, wobei es ihm gelingt, die klar herausgearbeiteten theoretischen Zusammenhänge zu einer einleuchtenden Erklärung für die Eigenschaften und das chemische Verhalten der verschiedenen organischen Stoffe zu verwerten. Man darf mit Spannung das Erscheinen des noch fehlenden 3. Bandes erwarten. *M. K. Zacherl*-Wien.

W. Lipp: **Histochemische Methoden.** Eine Sammlung. Lieferung I—III. München: Oldenburg. 1954. Jährlich erscheinen 6 Lieferungen im Umfang von je 24 Seiten. Jahresbezugspreis DM 30,—. Einzelpreis d. Lief. DM 6,—.

Für die Aufklärung der Zusammensetzung der Zellen und Gewebe unter möglichster Schonung und Erhaltung der Feinstruktur werden in letzter Zeit vermehrt histochemische Methoden herangezogen, die den Nachweis chemischer Stoffe und Verbindungen in histologischen Schnitten mit relativ einfachen Mitteln erlauben. Diese Forschungsrichtung befindet sich derzeit in rascher Entwicklung und es wird daher insbesondere von den sich nur gelegentlich solcher Verfahren Bedienenden sehr begrüßt, daß eine übersichtliche Zusammenstellung der in der Literatur weitverbreiteten histochemischen Methoden zu erscheinen beginnt. In der vorliegenden Sammlung wird dem raschen Fortschritt dieses Spezialgebietes Rechnung getragen, indem die einzelnen Methoden auf losen Blättern abgedruckt sind, die in ein sehr zweckmäßig erscheinendes System eingereiht und beliebig ergänzt werden können. Jedes Verfahren enthält Angaben hinsichtlich der Natur der Stoffe, der zum Nachweis nötigen Mittel und Reagenzien, der Ergebnisse mit Angaben der Spezifität und Fehlerquellen, sowie der einschlägigen Literatur.

Die bisher erschienenen drei Lieferungen beinhalten neben allgemeinen Richtlinien zur Herstellung des Schiffschen Reagens und der Bereitung gebräuchlicher Pufferlösungen noch Methoden zum Nachweis von Kalium, Arginin und von Arginin enthaltenden Proteinen, von Kohlehydraten mittels der Perjodsäure-Oxydationstechnik, von Esterasen und Succinodehydrasen. Weiters sind einige Verfahren zur Bestimmung von Mercaptanen, Thioketonen, Sulfhydryl- und Disulfidgruppen, sowie die Methode von *Siess* und *Seybold* zum Nachweis radioaktiver Stoffe durch Imprägnierung in histologischen Schnitten angegeben. In der 4. Lieferung sollen die allgemeinen Richtlinien zur Fixierung von Glykogen, weiters über Aminooxydase-Reaktionen sowie über den Kohlenhydratnachweis mittels der Bleitetraacetat-Oxydationstechnik erscheinen.

Diese Sammlung wird bei Weiterführung in ihrem bisherigen Rahmen für das histologische Laboratorium bald unentbehrlich sein und kann auch

dem Mikrochemiker sehr empfohlen werden, der neben wertvollen Hinweisen zahlreiche Anregungen finden wird. *W. Stöckl*-Wien.

H. Vogel: **Chemie und Technik der Vitamine.** Bearbeitet von Doz. Dr. *H. Knobloch.* 3. Aufl., 2 Bände. 2. Band: Die wasserlöslichen Vitamine. I. Teil, 3. Lieferung. Mit 2 Abb. und 35 Tab. 183 S. Stuttgart: F. Enke. 1955. DM 30,—.

Mit der vorliegenden dritten Lieferung ist der erste Teil des zweiten Bandes des Werkes abgeschlossen. In den noch vorgesehenen drei Lieferungen des zweiten Teiles, die im Laufe des Jahres 1955 erscheinen sollen, werden enthalten sein: Biotin, Nikotinsäureamid, Vitamin C und P, die weiteren Vitamine der B-Gruppe und eine Fortsetzung des schon im ersten Teil enthaltenen Vitamins B_{12}.

Die Einteilung des Stoffes der dritten Lieferung ist die schon in den früheren eingehaltene. Die Literatur über Vitamin B_{12} hat es schon auf 825 Zitate gebracht. Der p-Aminobenzoesäure und der Folsäure-Gruppe ist der Rest des Inhaltes gewidmet.

Die gute Darstellungsart und die ausführlichen Patenthinweise und Literaturangaben machen auch diese Teillieferung zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel für den an den Vitaminen interessierten Wissenschaftler.

F. Wessely-Wien.

Erratum.

In the paper on "Micro Analytical Determination of Carbon and Hydrogen" by *F. R. Cropper*, Mikrochim. Acta, 1954, pp. 25—48: On p. 43, line 2,

40% sodium hypochlorite solution

should read

14% sodium hypochlorite solution.

Herausgeber und Eigentümer: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21.
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52.